KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER, MARBURG/LAHN — JOACHIM STAUFF, FRANKFURT/MAIN

Patentteil: J. REITSTÖTTER, München

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
AUG 12 '58

Band 158 — Juni 1958 — Heft 2

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Anorganisch-wissenschaftlichen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen

Damm, K. und *W. Noll*, Über die Bestimmung von Silanolgruppen in Organopolysiloxanen und ihr Verhalten bei thermischer Kondensation (mit 8 Abbildungen in 10 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen) 97

Aus dem Institut für Techn. Physik der Technischen Hochschule, Darmstadt

Kaiser, Rudolf (Karlsruhe), Ausmessung der Absorptionsverteilung in Polyäthylenproben mit verschiedener Anisotropie (mit 9 Abbildungen in 16 Einzeldarstellungen) 108

Hess, Kurt, (Hannover), *Ernst Gütter* und *Hans Mahl*, (Oberkochen), Die Ultratextur bei Fortisan. Elektronenmikroskopische Darstellung großer Längsperioden in Zellulosefasern (Fortsetzung). (mit 12 Abbildungen) 115

Aus dem chemischen Institut der Universität Osaka, Nakanosima Osaka (Japan)

Saito, Shuji, Die Untersuchung der Adsorptionskomplexe von Polymeren mit Netzmitteln (II) (mit 16 Abbildungen und 3 Tabellen) 120

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Prakash, Satya and *Y. N. Chaturvedi*, Preparation of Zirconium Jellies With a Pyridine Base (with 1 table) 130

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Bose, S. K. and *S. P. Mushran*, Gelation and Conductometric and Potentiometric Studies during the formation of Aluminium Succinate (with 4 figures and 1 table) 131

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 66 Abbildungen in 79 Einzeldarstellungen und 27 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Bose, S. K., S. P. Mushran and *S. Ghosh*, Heat of Activation During Gel Formation (with 2 figures and 2 tables) 133

Aus dem Laboratorium für Kolloidchemie des Chemischen Instituts der Rumänischen Akademie Bukarest (Rumänien)

Angelescu, E. und *Y. Davidescu*, Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme Seifen-Kresol-Wasser. VIII. Oberflächenspannung der kresolierten Seifenlösungen (mit 3 Abbildungen und 8 Tabellen) 135

From the University College of Science and Technology, Department of Chemistry, Calcutta (India)

Ghosh, B. N. and *D. K. Chattoraj*, Stability and Electrokinetic Potential of Thorium Oxide Sol (Part I) (with 3 tables) 144

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Mukherji, Anil K. and *Arun K. Dey*, Sodium-Alizarin-3-Sulphonate as a Colloidal Electrolyte (with 2 figures and 1 table) 147

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie., Düsseldorf

Kling, W. und *H. Lange*, Zur Kinetik des Eindringens und der Verdrängung von Flüssigkeiten in Kapillaren (mit 7 Abbildungen) 150

Buzágh, A. und *E. Wolfram* (Budapest/Ungarn), Bemerkung zur Arbeit. Bestimmung der Haftfähigkeit von Flüssigkeiten an festen Körpern mit der Abreißwinkelmethode. II [Kolloid-Z. **157**, 50 (1958)] 158

Wissenschaftliche Kurzberichte

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Rai, Rama Shanker, The reaction of paraphenylenediamine developer on photographic emulsions 158

de Witte, Leendert, (Laguno Beach, Calif., USA) An Extension of the Adsorption Relation of J. J. Thomson. Comparison with the Gibbs Adsorption Theorem (with 1 figure) 159

Aus der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen AG., Wiesbaden

Weber, Richard, Ultrarotspektren von Millons Base und Entwässerungsprodukten (mit 1 Tabelle) 161

Tagungsberichte

Sippel, A. (Freiburg i. Br.,) Übersicht über die Tagung der Society of Chemical Industry, Plastics and Polymer Group, in London am 15.–17. April 1958 mit dem Thema: "Physical Properties of Polymers" 162

Autorenregister zu Bd. 156—158 163

Sachregister zu Bd. 156—158 182

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 158 | Juni 1958 | Heft 2

Aus dem Anorganisch-wissenschaftlichen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen

Über die Bestimmung von Silanolgruppen in Organopolysiloxanen und ihr Verhalten bei thermischer Kondensation

Von K. Damm und W. Noll

Mit 8 Abbildungen in 10 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 26. März 1958)

Der Silanolgruppe kommt als „siliciumfunktioneller" Gruppe bei der Herstellung der Organopolysiloxane eine hohe Bedeutung zu, da Organopolysiloxane gemeinhin durch Hydrolyse von Chlorsilanen und Kondensation der erhaltenen Silanole dargestellt werden.

Infolge der Instabilität der $\rangle$SiOH-Bindung läuft die Kondensation zum großen Teil bereits im Verlauf der Hydrolyse, beschleunigt durch die abgespaltene Säure, ab, so daß, wenn die Hydrolyse nicht unter besonderen Vorsichtsmaßregeln oder mit Organohalogensilanen bestimmter Organogruppensubstitution durchgeführt wird, ein Organopolysiloxan resultiert, in dem mehr als 10% der Silanolgruppen bereits wegkondensiert sind.

So klein auch der verbliebene Anteil an OH-Gruppen sein mag, ist er doch wie jeder Endgruppengehalt eines Polymeren für dessen Verhalten und Eigenschaftsbild bestimmend. Dies gilt insbesondere für die in der folgenden Untersuchung besonders herausgestellten harzartigen Organopolysiloxane (Siliconharze), die aus zweierlei Gründen Kernstück der Bearbeitung wurden: einmal, weil nach bestehenden – allerdings im einzelnen noch wenig begründeten – Anschauungen die lacktechnisch wichtige „Härtung" beim Einbrennen solcher Polymerisate als eine Folge inter- und intramolekularer Kondensation

$$\rangle\text{SiOH} + \text{HOSi}\langle \rightarrow \rangle\text{SiOSi}\langle + \text{H}_2\text{O}$$

anzusehen ist; zum anderen, weil ihre OH-Gehalte in einer analytisch noch faßbaren Höhe liegen, im Gegensatz etwa zu denjenigen extrem langkettiger Linearpolymerer.

Analytische Methoden

Die Tatsache, daß unsere Kenntnisse von Gehalt und chemischem Verhalten der Silanolgruppen in Organopolysiloxanen noch relativ gering sind, hängt zweifellos mit den Schwierigkeiten zusammen, die sich der analytischen Erfassung der kleinen OH-Gehalte und ihrer Unterscheidung von einem Wassergehalt des Polymeren entgegenstellen. Ein solcher Wassergehalt verbleibt üblicherweise aus der Herstellung (Hydrolyse) und ist zu einem kleinen Teil auch einem Gleichgewicht

$$\rangle\text{SiOH} + \text{HOSi}\langle \rightleftharpoons \rangle\text{SiOSi}\langle + \text{H}_2\text{O}$$

zuzuschreiben.

Die Problemstellung bei den Organopolysiloxanen ist also im Grunde ganz ähnlich derjenigen bei den Gelen von partiell kondensierten Kieselsäuren, an denen sich seit Jahrzehnten namhafte Forscher bemüht haben, zwischen OH-Gruppen, die an Si gebunden sind, und Gehalten an H_2O zu unterscheiden. Die lange Reihe der Untersuchungen an Kieselsäuren (*Willstätter, Biltz, Schwarz* u.a.) ist jüngst durch eine Arbeit von *Kohlschütter*[1]) ergänzt worden, der zeigte, daß – wenn auch nicht quantitativ – zwischen $\rangle$SiOH und H—OH-Bindungen durch Reaktion mit Trimethylchlorsilan unterschieden werden kann, indem dieses mit einer $\rangle$SiOH-Gruppe unter Siloxanbildung und Verankerung an das Kieselsäuregerüst, mit Wasser hingegen unter Bildung des bei 100 °C siedenden Hexamethyldisiloxans reagiert.

Zweifellos ist bei den Organosiloxanen die Situation für die analytische Behandlung in-

[1]) *H. W. Kohlschütter*, Angew. Chemie **67**, 710 (1955).

sofern günstiger, als Organopolysiloxane meist sich noch in Lösung bringen lassen und damit in homogener Phase untersucht werden können. Die dabei anwendbaren Verfahren zur Bestimmung der Silanolgruppe lehnen sich aufs Engste an die Verfahren zur >COH-Bestimmung an[2]).

Nachdem *R. O. Sauer*[3]) gezeigt hatte, daß Trimethylsilanol mit Methylmagnesiumjodid reagiert, wurde die *Zerewitinoff*-Methode verschiedentlich zur quantitativen Bestimmung der OH-Gehalte in Silanolen angewandt[4]). Die erzielbare Genauigkeit wurde von *Sprung* und *Guenther*[4b]) mit 5–10%, später von *Guenther*[5]) mit etwa 5% angegeben.

Ebenso ist mit Lithium-Aluminiumhydrid die Silanolgruppe quantitativ bestimmbar[6]).

Im folgenden wird gezeigt werden, daß auch die Phenylisocyanat-Titration eine brauchbare Methode zur Erfassung der Silanolgruppen in löslichen Polysiloxanen ist und daß durch eine geeignete Ausführung der *Karl-Fischer*-Titration das molekulare Wasser bestimmt werden kann.

In Fällen, wo Polysiloxane zur Untersuchung vorlagen, die nicht mehr in organischen Lösungsmitteln löslich waren, wurde – mit beschränktem Erfolgsbereich – die UR-Spektroskopie herangezogen[7]).

Hingegen gelang die OH-Bestimmung in Silanolen durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid-Pyridin[8]) nicht. Hierbei wurden stets nur minimale OH-Werte gefunden, was zweifellos dadurch bedingt ist, daß die Silanolgruppen bei den Reaktionsbedingungen untereinander kondensieren und es im Wesen der Methode liegt, daß Wasser nicht erfaßt wird.

Titration der Silanolgruppen mit Phenylisocyanat

Die Titration wurde in der für >COH-Gruppen üblichen Weise ausgeführt, indem die silanolgruppenhaltige Substanz (bei den unten angeführten Silanolen meist rund 1 g) mit einem Überschuß an Phenylisocyanat und 10–20 cm³ Dioxan oder Chlorbenzol versetzt und 1 h am Rückfluß unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit gekocht wurde. Anschließend wurde ein Überschuß von normaler Isobutylaminlösung in Chlorbenzol zugesetzt und während einer weiteren Stunde bei Zimmertemperatur mit dem nicht verbrauchten Phenylisocyanat reagieren gelassen. Der Überschuß an Amin wurde mit $n/10$ Salzsäure zurücktitriert. wobei eine Entmischung der Lösungen durch Zusatz von Methanol verhindert wurde.

Das zur Analyse verwendete Phenylisocyanat war durch Destillation gereinigt; der Isocyanatgehalt war durch Titration mit Isobutylamin kontrolliert worden.

Die Brauchbarkeit der Methode wurde an einigen definierten Silanolen geprüft (Tab. 1) und mit Ergebnissen der *Zerewitinoff*-Bestimmung verglichen.

Tabelle 1

Hydroxylgruppengehalte von Silanolen

Silanol	theoret.	gefunden mit Phenylisocyanat				gefunden nach *Zerewitinoff*	
Tetramethyldisiloxandiol	20,5	19,3	20,0	20,7		20,5	19,9
Diäthylsilandiol	28,3	28,0	28,7	29,0		—	—
Diphenylsilandiol	15,8	15,1	15,9	16,4		—	—
Triphenylsilanol	6,15	6,0	6,2	6,2		5,8	6,1

Danach dürfte die Genauigkeit der Methode mit ca. 5–10% zu veranschlagen sein und sich nicht wesentlich von den nach *Sprung* und *Guenther* auch für die *Zerewitinoff*-Methode anzusetzenden Fehlergrenzen unterscheiden. Gewisse Vorteile der Phenylisocyanat-Methode gegenüber der *Zerewitinoff*-Titration sehen wir jedoch in der größeren Robustheit des Verfahrens und der Möglichkeit, auch lösungsmittelhaltige Produkte ohne weitere Vorbereitung direkt zur Analyse einzusetzen.

---

[2]) s. *Houben-Weyl*, Methoden der organischen Chemie, Bd. II, 359, 1953 und Bd. VIII, 141 (Stuttgart, 1952).

[3]) *R. O. Sauer*, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1707 (1944).

[4]) a) *G. R. Lucas, R. W. Martin*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5225 (1952); b) *M. M. Sprung, F. O. Guenther*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3990 (1955) und c) *M. M. Sprung, F. O. Guenther*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3996 (1955); d) *J. F. Hyde*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2166 (1953); e) *L. H. Sommer, J. L. Tyler*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1030 (1954); f) *R. Müller, L. Klenk*, J. prakt. Chem. **1**, 129 (1955).

[5]) *F. O. Guenther* (persönliche Mitteilung).

[6]) S. *W. Kantor*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2712 (1953). *M. M. Sprung, F. O. Guenther*, ebda. **77**, 3996 (1955).

[7]) Für ihre Behauptung, daß reaktive Hydroxylgruppen in Siliconharzen einfach durch Titration mit KOH bestimmt werden können, bleiben *H. A. Clark* und *K. R. Hoffmann*, Ind. Eng. Chem. **48**, 104 (1956) den Beweis insofern schuldig, als die Brauchbarkeit der Methode nicht an definierten Silanolen dargetan wird. Das Hydrolyseprodukt von Phenyltrichlorsilan ergab nach Angabe der Autoren (umgerechnet) 0,17% OH gegenüber einem theoretischen Wert des Phenylsilantrioles von 33%. Auch die Folgerungen bezüglich der Zusammenhänge zwischen OH-Gehalten und Härtungszeiten erscheinen daher problematisch.

[8]) s. *Houben-Weyl*, Methoden der organ. Chemie, Bd. II, 356 (Stuttgart 1953)

Tetramethyldisiloxandiol (HO) $(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2OH$ wurde nach *Lucas* und *Martin*[9]) hergestellt. Fp 68°C. Ausbeute 20% d. Th.

Diäthylsilandiol $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$ wurde nach einer Vorschrift von *Giorgio, Sommer* und *Whitmore*[10]) gewonnen. Fp nach Umkristallisieren 96°C. Rohausbeute 65% d. Th.

Diphenylsilandiol $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ wurde nach Angaben von *Sommer* c. s.[11]) präpariert. Fp nach Umkristallisieren 155°C. Rohausbeute 80% d. Th.

Triphenylsilanol $(C_6H_5)_3SiOH$ wurde in „purified grade" von der Dow Corning Co., Midland/Michigan, bezogen. Fp 155°C.

Wie die nähere Untersuchung der Reaktion von Diphenylsilandiol und Tetramethyldisiloxandiol mit Phenylisocyanat zeigte, wird das eingesetzte Phenylisocyanat in NN'-Diphenylharnstoff überführt, während die Silanole zu Siloxanen umgesetzt wurden. Hierzu waren jeweils die Silanole mit der stöchiometrischen Menge Phenylisocyanat in Dibutyläther eine Stunde unter Kochen am Rückfluß umgesetzt und die Reaktionsprodukte nach Abdestillieren des Lösungsmittels durch Umkristallisieren getrennt worden. Anzeichen für die Existenz eines Phenylcarbaminsäuresilylesters nach beendeter Reaktion konnten nicht gefunden werden.

Die Reaktion läßt sich also durch die Bruttogleichung

$$2 \gtrless SiOH + 2\,C_6H_5NCO \rightarrow \gtrless SiOSi \lessgtr + C_6H_5NHCONHC_6H_5 + CO_2$$

beschreiben. Sie wird im einzelnen teils über eine Kondensation der $\gtrless SiOH$-Gruppen unter Wasseraustritt und Reaktion des Wassers mit dem Phenylisocyanat:

$$2 \gtrless SiOH \rightarrow \gtrless Si{-}O{-}Si \lessgtr + H_2O$$

$$H_2O + 2\,C_6H_5NCO \rightarrow C_6H_5NHCONHC_6H_5 + CO_2$$

teils über eine intermediäre Bildung eines thermisch instabilen[12]) Phenylcarbaminsäuresilylesters:

$$\gtrless SiOH + C_6H_5NCO \rightarrow \gtrless SiOCONHC_6H_5$$

$$2 \gtrless SiOCONHC_6H_5 \rightarrow \gtrless SiOSi \lessgtr + C_6H_5NHCONHC_6H_5 + CO_2$$

ablaufen können.

[9]) *G. R. Lucas, R. W. Martin*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5225, (1952).
[10]) *P. A. Di Giorgio, L. H. Sommer, F. C. Whitmore*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 344 (1946).
[11]) *L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2282 (1946).
[12]) Vgl. *W. Simmler*, Diplomarbeit (München 1954).

Die Silanolbestimmung bei Anwesenheit von H_2O

Alle bisher angeführten Methoden für die Silanolgruppenbestimmung erfassen zugleich das in der Substanz enthaltene Wasser. Bei den in Tabelle 1 untersuchten Silanolen dürfte der dadurch bedingte Fehler sehr gering sein, weil die Silanole durch Umkristallisation bzw. Trocknen gereinigt waren und ihre OH-Gehalte relativ hoch sind. Bei polymeren Siloxanen harzartigen Charakters ist die Entfernung letzter Wasserreste ungleich viel schwieriger, wenn nicht unmöglich; zudem sind hier die OH-Gehalte so niedrig, daß zumindest die Gefahr besteht, daß ein Wassergehalt in der gleichen Größenordnung wie der OH-Gehalt liegen kann. Hier ist es also unerläßlich, eine Methode zur Unterscheidung zwischen an Si gebundenem OH und OH in H_2O in die Hand zu bekommen.

Obwohl nach einer Mitteilung von *Gilman*[13]) nicht nur H_2O, sondern auch Silanolgruppen mit *Karl-Fischer*-Reagenz reagieren, haben wir untersucht – aufmerksam geworden durch die teilweise ungewöhnlich langen Reaktionszeiten von Silanolen mit *Karl-Fischer*-Reagenz –, ob und inwieweit die gewünschte Unterscheidung sich aus Unterschieden in der Reaktionsgeschwindigkeit einerseits der Silanolgruppen, andererseits des Wassers mit dem Reagenz herauslesen läßt.

Dazu wurden Silanole und Phenyl-Methyl-Siliconharze, als Prototyp stark vernetzter, relativ OH-reicher Polysiloxane, in Pyridin gelöst und mit *Karl-Fischer*-Reagenz derart titriert, daß in bestimmten Zeitintervallen, verteilt auf über 30 Minuten, der Verbrauch an Reagenz gemessen wurde.

Die Verbindungen wurden mit einer 21 mg OH entsprechenden Menge in 100 ml Pyridin, das mit *Karl-Fischer*-Reagenz wasserfrei gestellt wurde, eingewogen. Portionsweise wurden je 0,5 ml bis 1,0 ml *Karl-Fischer*-Reagenz (äquivalent 1,11 mg H_2O pro ml) zugegeben und die zur Umsetzung erforderlichen Minuten gemessen.

Während die Reaktion mit Wasser bekanntlich außerordentlich prompt verläuft, so daß die Titration in Sekunden erledigt sein kann, wurde bei Silanolen und Siliconharzen ein sich über mehr als 30 Minuten hinziehender Verbrauch an Reagenz festgestellt (Abb. 1), der der langsameren Umsetzung der Silanolgruppe mit *Karl-Fischer*-Reagenz zuzuschreiben ist.

Im Falle des Diphenylsilandioles folgt der Verbrauch einer stetigen, zunächst schneller,

[13]) *H. Gilman, L. S. Miller*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2367 (1951).

dann langsamer fallenden Kurve, derzufolge nach 30 Minuten erst 85% der OH-Gruppen mit dem Reagenz umgesetzt wurden.

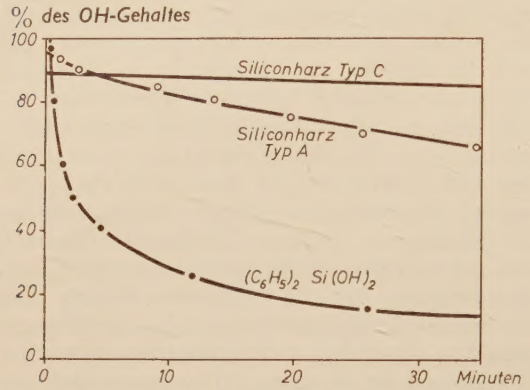


Abb. 1. Der Geschwindigkeitsverlauf der Reaktion von Diphenylsilandiol und OH-haltigen Siloxanpolymeren (Siliconharzen) mit *Karl-Fischer*-Reagenz. (Die Kurven für Triphenylsilanol, Tetramethyldisiloxandiol und Diäthylsilandiol sind mit derjenigen des Diphenylsilandiols praktisch identisch)

Auch die Kurven für die Siliconharze haben nach 30 Minuten noch keinen konstanten Endwert erreicht; insbesondere scheint beim Siliconharz Typ C überhaupt eine quantitative Umsetzung der OH-Gruppen in praktisch erträglichen Zeiten nicht erreichbar zu sein. Hingegen fällt hier wie beim Harz des Typs A der scharfe Knick der Kurven in den ersten Sekunden der Titration auf, der die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit von H_2O gegenüber den Silanolgruppen widerspiegelt. Der Sofortverbrauch an Reagenz – direkt auf der Ordinate im Zeitwert 0 abzugreifen – kann somit als ein Maß für den Wassergehalt der Proben angesehen werden.

Diese Möglichkeit, in polymeren Siloxanen Wasser neben den Silanolgruppen mit dem *Karl-Fischer*-Reagenz zu erfassen, ist wohl bedingt durch verschiedene Zugänglichkeit des im Pyridin gelösten Wassers einerseits, der OH-Gruppen im Netzwerk des Siloxanes andererseits. Hier behindert die räumliche Abdeckung durch das polymere Si—O—Si-Netz den Zutritt des Reagenzes zu den OH-Gruppen und mindert die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei dem OH-armen Siliconharz Typ C ist dies in noch höherem Maße der Fall als bei dem relativ OH-reichen Typ A (vgl. Abb. 1).

Hingegen sind im monomeren Diphenylsilandiol die OH-Gruppen exponiert genug, um in Lösungen rasch in Reaktion treten zu können. Sinngemäß nimmt auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Abspaltung von OH-Gruppen und damit zunehmender Vergrößerung der Moleküle ab.

Der auffallend scharfe Knick in der Zeit-Titrationskurve bei polymeren Siloxanen dürfte darauf hinweisen, daß die *Karl-Fischer*-Titration relativ scharf zwischen Wasser- und Silanolgehalt unterscheidet. Das bedeutet auch, daß hier die Gefahr einer Beeinflussung des Gleichgewichtes

$$\text{SiOH} + \text{HOSi} \rightleftarrows \text{SiOSi} + H_2O$$

durch den chemischen Eingriff und während desselben offenbar als sehr gering angesehen werden darf.

In Lösungen polymerer Siloxane wurden nun durch eine Kombination von Phenylisocyanattitration, die den Gesamtwert an OH (Silanolgruppen + H_2O) ergibt, mit einer *Karl-Fischer*-Titration in der beschriebenen Ausführung, die lediglich den H_2O-Wert liefert, die Gehalte an Silanol-OH und Wasser bestimmt. Aus dem untersuchten Material bringt die folgende Tabelle eine Auswahl. Die verwendeten Harze sind durch folgende Eigenschaften zu kennzeichnen:

Typ A sehr hart; kurze Härtungszeit
Typ B mittelhart; mittlere Härtungszeit
Typ C weich; lange Härtungszeit.

Ein Vergleich zwischen den Silanolgehalten und Härtungszeiten gibt – wohl entgegen der Erwartung – das interessante Resultat, daß Harze mit niedrigen OH-Zahlen lange Härtungszeiten, umgekehrt Harze mit hohen OH-Zahlen kurze Härtungszeiten besitzen.

Tabelle 2

Silanol- und Wassergehalte von Siliconharzen (bestimmt in toluolischen Lösungen; alle Werte in % auf Festharz)

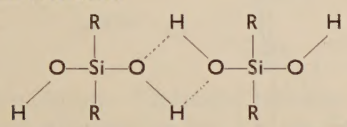
Nr.	Harztyp	Gew.-% OH (in Silanolbindung)	Gew.-% H_2O
1	A	3,2	0,08
2	A	2,9	0,19
3	A	2,7	0,09
4	A	1,9	0,34
5	B	1,20	0,13
6	B	0,93	0,09
7	B	0,80	0,11
8	C	0,80	0,11
9	C	0,53	0,04
10	C	0,50	0,05
11	C	0,40	0,04

Dieser Zusammenhang, der eine Folge davon ist, daß bei höherem OH-Gehalt die Zahl der „kondensationsfähigen" Konstellationen von

je 2 OH-Gruppen größer ist als bei kleinem, wird im einzelnen noch zu diskutieren sein (s. Kapitel Verhalten der Silanolgruppen bei thermischer Kondensation).

UR-spektroskopische Untersuchungen

Die Lage der OH-Absorption im Ultrarot wurde an einigen Silanolen von *M. Kakudo, P. N. Kasai* und *T. Watase*[14]) (Diäthylsilandiol) sowie *R. E. Richards* und *H. W. Thompson*[15]) (Triphenylsilanol, Diphenylsilandiol, Tetraphenyldisiloxandiol und Hexaphenyltrisiloxandiol) studiert. Übereinstimmend wurde festgestellt, daß im festen Silanol oder in relativ konzentrierten Lösungen desselben breitere Absorptionsbanden um etwa 3,1 μ erscheinen, die auf infolge Wasserstoffbrückenbindungen gehemmte OH-Schwingungen zurückzuführen sind, entsprechend etwa dem Schema



In zunehmender Verdünnung mit CCl_4 wird die genannte Absorption schwächer; dafür tritt nun eine scharfe Absorption bei 2,71 (*Richards* und *Thompson*) bzw. 2,72 μ (*Kakudo* c. s.) hervor. Bei einer Konzentration 0,001 molar in CCl_4 fanden *Kakudo* c. s. praktisch nur noch die 2,72 μ-Absorption, neben einer zusätzlichen schwächeren bei etwa 2,77 μ. Diese Absorptionen sind der freien OH-Schwingung in der Silanolgruppe zuzuschreiben.

Wir bestätigten diese Befunde durch Aufnahmen an Diäthylsilandiol, Trimethylsilanol, Diphenylsilandiol, Triphenylsilanol, Diphenyldivinyldisiloxandiol, jeweils in CCl_4-Lösung; lediglich mit dem Unterschied, daß schon in 0,05 molaren Lösungen die Absorptionen der ungehemmten freien OH-Schwingung relativ scharf zur Geltung kamen. Der Absorption von 2,71 μ überlagerte sich eine solche von 2,77 μ in unseren Aufnahmen als Schulter (Abb. 2).

Der Einfluß der Wasserstoffbrückenbindung äußert sich also bei den Silanolen ganz analog wie bei Alkoholen, bei denen sich die OH-Absorption von 2,74 μ im Monomeren bis auf etwa 3 μ bei starker durch Brückenbindung bedingter Assoziation erhöht[16]).

[14]) *M. Kakudo, P. N. Kasai, T. Watase*, J. Chem. Soc. (Lond.) **21**, 1894 (1953).

[15]) *R. E. Richards, H. W. Thompson*, J. Chem. Soc. (Lond.) **1949**, S. 124.

[16]) *F. A. Smith, E. C. Creitz*, Anal. Chem. **21**, 1474 (1949).

Diese Verhältnisse müssen bei der Beurteilung von Literaturangaben berücksichtigt werden. Meist wurden Silanole entweder in 100%iger Form oder in relativ geringer Verdünnung spektroskopiert, so daß nur die durch Wasserstoffbrückenbindung gehemmte Schwingung um 3 μ zur Geltung kam. So fand *S. W. Kantor*[17])

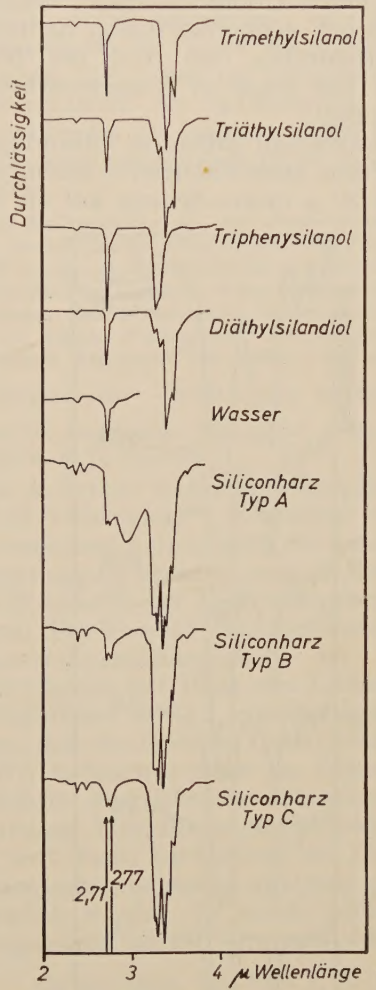


Abb. 2. Ultrarotabsorptionsspektren von Silanolen und Siliconharzen in CCl_4. Konzentration jeweils 0,4 g Silanol/100 ml CCl_4 bzw. 0,8 g Harz/100 ml CCl_4

an Aufschlämmungen verschiedener Silanole in Nujol eine Bande von 3,20 μ bei Dimethylsilandiol, von 3,08 μ bei Tetramethyldisiloxan-1,3-diol, von 3,07 μ bei Trimethylsilanol. Eine größere Reihe von Organosilanolen mit ungesättigten Organogruppen, die unverdünnt untersucht wurden, lieferte nach *Frisch, Goodwin* und *Scott*[18]) ebenfalls nur Banden im Bereich von 3,0 bis 3,1 μ.

Auch verdünnte Lösungen von Siliconharzen mit niedrigen OH-Gehalten (Typen B und C) in CCl_4 lassen, entsprechend der hohen Verdünnung, in der die Silanolgruppen hier vor-

[17]) *S. W. Kantor*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2712 (1953).

[18]) *K. C. Frisch, P. A. Goodwin, R. E. Scott*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4584 (1952).

liegen, nur die Absorptionen 2,71 und 2,77 μ erkennen; jedoch fällt auf, daß das Intensitätsverhältnis sehr zu Gunsten der Absorption bei 2,77 μ verschoben ist (Abb. 2), und bei dem OH-reichen Typ A macht sich außerdem die breite Absorption um 3 μ bemerkbar als Ausdruck dafür, daß infolge der höheren OH-Konzentration ein Teil der Silanolgruppen hier schon in Wasserstoffbrückenbindung liegt.

Es wurden nun außerdem Siliconharze in fester Form spektroskopiert, indem sie in etwa 10–20 μ dicker Schicht auf die Steinsalzplatten der Zelle aufgegossen und verschieden lange Zeit bei 240 °C eingebrannt wurden (Abb. 3 und 4).

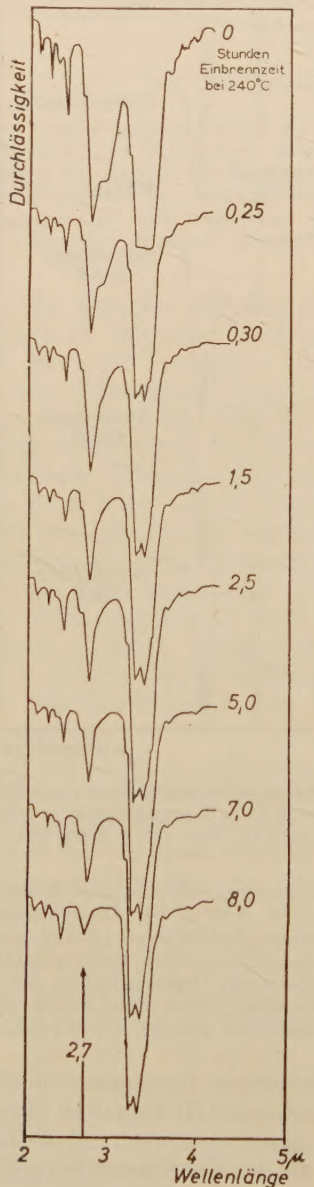


Abb. 3. Ultrarotabsorptionsspektren eines Harzes vom C-Typ bei verschiedenen Einbrennzeiten. Schichtdicke zwischen 10 und 20 μ. Leitz-Spektrograph

Wiederum zeigen – wenigstens in den Anfangsstadien – die Aufnahmen die nämlichen

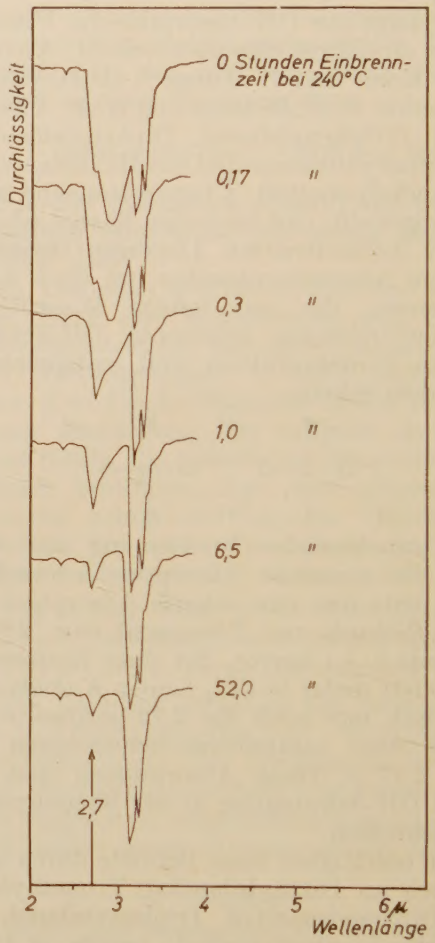


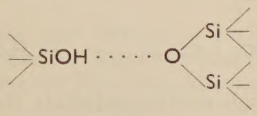
Abb. 4. Ultrarotabsorptionsspektren eines Harzes vom A-Typ bei verschiedenen Einbrennzeiten. Schichtdicke zwischen 10 und 20 μ. Leitz-Spektrograph

Unterschiede zwischen den Harztypen, die sich bereits bei der Spektroskopie in Lösung kundtaten. Der OH-reiche Harztyp A läßt anfangs neben der 2,7 μ-Absorption besonders ausgeprägt die breite Absorption erkennen, die auf die starken Anteile von OH-Gruppen hinweist, welche in Wasserstoffbrückenbindung schwingen. Schon nach relativ kurzem Erhitzen sind allerdings die OH-Werte durch Kondensation so gemindert, daß nur noch die scharfe Absorption der freien OH-Schwingung deutlich wird.

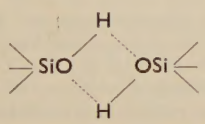
Im Gegensatz dazu weisen die Aufnahmen der OH-ärmeren Harztypen B und C im Anfang nur die 2,7 μ-Absorption, der sich als

Schulter die 3 μ-Absorption überlagert, auf. Letztere verschwindet nach kurzem Einbrennen ganz, so daß dann, wie bei Typ A, nur die scharfe 2,7 μ-Absorption, entsprechend der ungehemmten OH-Schwingung, verbleibt.

Diese Befunde an den lösungsmittelfreien Harzen können in der Weise verstanden werden, daß das Siloxannetzwerk, ähnlich wie ein unpolares Lösungsmittel, als ein indifferentes Verdünnungsmedium für die OH-Gruppen wirkt, derart, daß bei genügend starker Verdünnung sich die freie, ungehemmte Schwingung der OH-Gruppe mit ihrer charakteristischen Frequenz allein im Spektrum kundtut. Dies ist natürlich nur möglich, wenn eine Silanolgruppe nicht eine Wasserstoffbrückenbindung zu einer Siloxangruppe etwa nach



ausbilden kann. Vielmehr scheint die beobachtete Absorption bei 3 μ als Folge einer Wasserstoffbrückenbindung solche Konzentrationen an OH-Gruppen vorauszusetzen, daß wenigstens teilweise $\rangle$SiOH-Gruppen benachbart sind und durch Wasserstoffbrücken



in Wechselwirkung treten können.

Vergleicht man diese Befunde mit den Erfahrungen, die bei der UR-Spektroskopie von Kieselsäureglas gemacht wurden, so ergeben sich interessante Parallelen. Auch Kieselsäuregläser zeigen eine mehr oder weniger ausgeprägte Absorption bei etwa 2,7 μ, die der freien OH-Schwingung zugeschrieben werden muß[18,19]). Diese Absorption ist, wie Abb. 5 an einer eigenen Aufnahme einer von *W. C. Heraeus* bezogenen 2 mm dicken Platte von Kieselsäureglas[20]) zeigt, verhältnismäßig scharf ausgeprägt; eine 3 μ-Absorptionsbande ist nicht erkennbar. Auch hier wirkt also – wie im Siliconharz – das Siloxannetzwerk als indifferentes Verdünnungsmittel für die Silanolgruppen und läßt ihre Eigenfrequenz unbeeinflußt zur Geltung kommen.

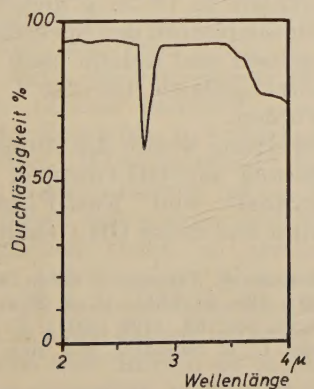


Abb. 5. Ultrarotabsorptionsspektrum eines Kieselsäureglases. Dicke der Platte 2 mm. Leitz-Spektrograph

Nach *McDonald*[21]) ergibt sich allerdings aus Messungen an Aerosil, daß bei völlig ungehemmter Schwingung der OH-Gruppe an der Oberfläche von Siliciumdioxydpartikeln die Frequenz noch etwas höher ist als den hier angegebenen Zahlen entspricht. Scharf entgastes, d. h. auch von letzten Wasserresten befreites Aerosil zeigt eine scharfe Absorption bei 2,668 μ, die zufolge der Oberflächenlage der $\rangle$SiOH-Gruppe empfindlich von der Art der umgebenden Atmosphäre abhängig ist (in N_2 2,685 μ, in O_2 2,676 μ).

Das Auftreten mehrerer Absorptionen für die OH-Schwingung[22]), besonders in Lösungen, erschwert naturgemäß die quantitative Auswertung der Spektren und die Ermittlung der OH-Gehalte der spektroskopierten Substanzen. Der Versuch, eine Eichkurve für die Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsintensität mit Hilfe von Lösungen von Triäthylsilanol in CCl_4 anzufertigen, ergab zudem, daß das *Beer*sche Gesetz nicht erfüllt ist. Wir haben uns daher im folgenden auf die relativ übersichtliche Situation in eingebrannten Harzfilmen beschränkt, zumal hier, weil durch Einbrennen die Löslichkeit verloren geht, chemische Analysen in Lösung unmöglich wurden. Es wurde zunächst der Anfangsgehalt an OH-Gruppen des – noch

[18]) *V. Garino-Canina*, Cah. Phys. **8**, 72 (1954); Ref. Glastechn. Ber. **1957**, 149.

[19]) *A. J. Harrison*, J. Amer. Ceram. Soc. **30**, 362 (1947).

[20]) Die Platte war mit einer Mischung von Dimethyldi- und Methyltrichlorsilan bedampft worden, um oberflächlich gebundenes Wasser und Hydroxyl zu entfernen. Die Absorption wurde durch diese Behandlung nicht merkbar beeinflußt, was bedeutet, daß die Silanolgruppen ganz überwiegend im Inneren des Glaskörpers sitzen.

[21]) *R. S. McDonald*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 850 (1957).

[22]) Bei einer Untersuchung von Silanolen und Siliconharzen mit einem stärker auflösenden *Perkin-Elmer*-Gerät stellte sich zudem heraus, daß die Spektren noch differenzierter sind, bedingt offenbar dadurch, daß die $\rangle$SiOH-Schwingung auch von der Art der Substitution des Si-Atomes abhängig ist. Diese feineren Unterschiede und ihre Begründung sollen Gegenstand einer späteren ausführlichen Darstellung und Diskussion sein.

löslichen – Harzkörpers mit Hilfe einer kombinierten Phenylisocyanat/*Karl-Fischer*-Titration bestimmt und die Kondensation der OH-Gruppe beim Einbrennen durch Abschätzung des Intensitätsverlustes der Absorption, bezogen auf die Intensität im Ausgangszustand, verfolgt.

Das Verhalten der Silanolgruppen bei thermischer Kondensation

Nach allgemein vertretener Anschauung ist die Härtung der Siliconharze im wesentlichen auf eine Kondensation der restlichen Silanolgruppen des Harzkörpers zurückzuführen, die nach Hydrolyse der Chlorsilane und Vorkondensation verblieben sind und deren Abspaltung über eine Vermehrung der Vernetzungsstellen bis zur völligen Verfestigung des Netzwerkes führt.

Es ist allerdings bereits nachgewiesen, teils wahrscheinlich, daß sich an der Erzeugung von Vernetzungsstellen auch andere Reaktionen beteiligen können, in denen im Gegensatz zur Kondensation die Si-C-Bindung gespalten wird.

So bilden sich nach *R. Müller* und *L. Klenk*[23]) bereits in den ersten Phasen der Härtung von Methyl-Phenyl-Siliconharzen erhebliche Mengen von Benzol, bedingt durch eine Hydrolyse der Si-Phenylbildung durch Silanolgruppen oder Wasser:

$$\rangle SiC_6H_5 + HOSi\langle \rightarrow \rangle SiOSi\langle + C_6H_6$$

$$2\,\rangle SiC_6H_5 + H_2O \rightarrow \rangle SiOSi\langle + 2\,C_6H_6$$

Nach eigenen Beobachtungen können auch Si-Methyl-Bindungen durch Wasser, allerdings bei höheren Temperaturen, gespalten werden:

$$2\,\rangle SiCH_3 + H_2O \rightarrow \rangle SiOSi\langle + 2\,CH_4$$ [24])

Seit langem ist weiterhin bekannt, daß unter der Einwirkung von Luft bzw. Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen aliphatische Organogruppen am Silicium als Aldehyde oder Carbonsäuren, Phenylreste als Phenol abgespalten werden[25]):

a) $$\rangle SiCH_3 + 2\,O_2 + CH_3Si\langle \rightarrow \rangle SiOSi\langle + 2\,H_2CO + H_2O$$

b) $$\rangle SiCH_3 + 3\,O_2 + CH_3Si\langle \rightarrow \rangle SiOSi\langle + 2\,HCOOH + H_2O$$

c) $$\rangle SiC_6H_5 + O_2 + H_2O + C_6H_5Si\langle \rightarrow \rangle SiOSi\langle + 2\,C_6H_5OH$$

Werden hierbei durch Oxydation Siloxanbindungen erzeugt, so kann schließlich auch eine nur partielle Oxydation von Methylgruppen zu Äthylenbrücken zwischen Si-Atomen führen[26]):

$$\rangle SiCH_3 + 1/2\,O_2 + CH_3Si\langle \rightarrow \rangle SiCH_2CH_2Si\langle + H_2O$$

Es ist jedoch wahrscheinlich, daß die durch Oxydationsphänomene bedingten Vernetzungen erst in späten Stadien der Harz-Härtung bzw. -Alterung eine Rolle spielen, während in den hier vornehmlich interessierenden ersten Phasen den Kondensationsreaktionen eine dominierende Rolle zukommt.

Nach *J. W. Curry*[27]) zeigt die Gruppe $\rangle SiCH_2CH_2Si\langle$ im UR-Spektrum Absorptionen bei 8,82 und 9,45 bis 9,50 μ. Es gelang uns nicht, diese Absorption in Siliconharzfilmen, die bis zu 60 h bei 240 °C gehärtet waren, selbst bei Schichtdicken von ca. 40 μ nachzuweisen. Dies spricht gegen nennenswerte Beteiligung partieller Oxydationsreaktionen an der $\rangle SiCH_3$-Gruppe in frühen Stadien der Härtung, schließt aber selbstverständlich spurenweise Umsetzungen dieser Art nicht aus.

Die Reaktionen der Silanolgruppen während der Harzhärtung wurden nun verfolgt, indem Harzfilme in 10–20 μ dicker Schicht auf die Steinsalzplatten der Spektrographenzelle aufgegossen und sodann nach verschiedener Erhitzungsdauer bei 240 °C spektroskopiert wurden.

Zur Auswertung wurde der Anfangsgehalt der Harzlösung an OH-Gruppen mit der Phenylisocyanat- und *Karl-Fischer*-Titration bestimmt und dieser OH-Gehalt = 100%

[23]) *R. Müller, L. Klenk*, J. prakt. Chem. **4**, 129 (1955).

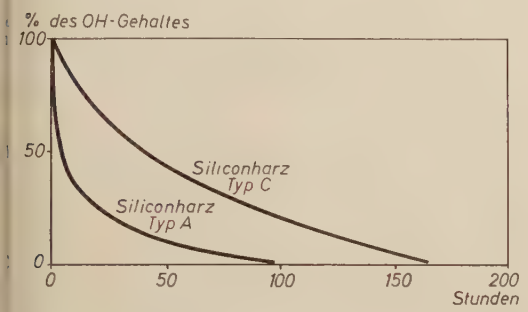
[24]) Diese Reaktion wurde beim Erhitzen niedermolekularer zyklischer Siloxane mit Wasser im geschlossenen System bei ca. 200 °C nachgewiesen (K. D.). So wurden Hexamethyldisiloxan und Oktamethylcyclotetrasiloxan bei einem Druck von ca. 100 atü mit Wasser im Autoklaven erhitzt. Nach dem Abkühlen blieb ein Restdruck, der durch die Abspaltung von Methan bedingt war. Die eingesetzten Siloxane waren je nach Versuchsdauer zu schwer oder auch nicht mehr destillierbaren Polysiloxanen umgesetzt.

[25]) *R. Robinson, F. Kipping*, J. Chem. Soc. (Lond.) **93**, 439 (1908); **105**, 40 (1914). *J. F. Hyde, De Long*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1194 (1941). *D. C. Atkins, C. M. Murphy, C. E. Saunders*, Ind. Eng. Chem. **39**, 1395 (1947).

[26]) *H. N. Honneyer, J. H. Preston, S. Casapulla, F. M. Beckmann*, Ind. Eng. Chem. **46**, 2550 (1954).

[27]) *J. W. Curry*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1686 (1956).

esetzt. Sodann wurde aus der Abnahme der bsorption von 2,7 μ die Abnahme des OH-ehaltes mit der Einbrennzeit abgeschätzt. abei wurde, um einer geringen Abnahme er Schichtdicke bei der Aushärtung gerecht u werden, die Extinktion der OH-Schwingung auf die benachbarte OH-Schwingung ei 3,13 μ bezogen (vgl. Abb. 6).



bb. 6. Abnahme des OH-Gehaltes (Anfangsgehalt = 100) mit der Einbrenndauer bei zwei Siliconharzen, ach Schätzungen aus ultrarotspektroskopischen Aufnahmen

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, aß die analysierten Siliconharze erst nach 00- bzw. 170stündiger Einbrennzeit OH-frei urden. Das sind Zeiten, die weit größer nd als diejenigen, die zur Erzielung klebreier Harzfilme erforderlich sind. Wir bestimmten diese Zeit in einer konventionellen rt und Weise, indem Tiefziehbleche der röße 100 × 25 × 0,3 mm in den Harzösungen getaucht, 20 Minuten abtropfen elassen und sodann bei 230 °C eingebrannt urden. Der Härtungsvorgang wurde in der Weise verfolgt, daß Filterpapierscheibchen us Filterpapier Nr. 604 der Firma Schleicher & Schüll, Düren, mit einem Durchmesser on ca. 2,7 cm unter Zwischenschaltung ines Gummipuffers mit einer kreisförmigen läche von 1 cm² unter 3 kg Belastung Minute lang bei 20 °C auf die Oberfläche gerückt wurden. Der Film wurde als klebfrei ezeichnet, wenn das Filterpapier beim Umenden des Bleches herabfiel, ohne einen bdruck oder Fäserchen zu hinterlassen. Die bestimmten „Härtungszeiten" lagen bei H-armen, weichen Harzen bei ca. 15 Stunen. Nach dieser Zeit waren, nach den URektroskopischen Daten zu urteilen, erst a. 25% der OH-Gruppen wegkondensiert. ei harten, OH-reichen Harzen ist Klebfreieit bereits in einer halben bis einer Stunde reicht. Auch hier dürften zu diesem Zeitunkt nicht wesentlich mehr als 25% der orhandenen OH-Gruppen durch Kondensaon entfernt worden sein.

Unter Zuhilfenahme der kryoskopisch ermittelten Molekulargewichte läßt sich die Zahl der OH-Gruppen errechnen, die ein Molekül mittlerer Größe der Harztypen A, B und C im gelösten Zustand enthält (s. Tab. 3). Bei dem schnellhärtenden Harztyp A sind das drei, bei den langsamer härtenden Harztypen B und C aber nur noch 0,7 bzw. 0,4 OH-Gruppen je Molekül. Da nach der Härtung bis zur Klebfreiheit nur etwa 25% der OH-Gruppen entfernt wurden, ergibt sich, daß hierbei nur ein Teil der Moleküle durch Kondensationsreaktionen vernetzt worden sein kann. Bei Typ A reagiert jedes zweite, bei Typ B und C jedoch nur jedes zehnte bzw. zwanzigste Molekül.

Tabelle 3

Härtungszeiten und OH-Verluste bei der Härtung*) von Siliconharzen

Harztyp	Härtungszeit*) bei 230 °C	mittl. Molgewicht	% OH vor der Härtung ca.	OH-Gruppen pro Molekül vor der Härtung	OH-Gruppen nach der Härtung abkondensiert pro Molekül
A	20′	1250	4	3	1
B	90′	1250	1	0,7	0,2
C	600′	1500	0,5	0,4	0,1

*) Bis zur Klebfreiheit.

Auch wenn man berücksichtigt, daß nach den Untersuchungen von *Müller* und *Klenk* (s. o.) bereits in den ersten Phasen der Härtung die Benzolabspaltung durch Umsetzung von Silanol- und C_6H_5Si-Gruppen eine erhebliche Rolle spielen kann, ändert sich nichts grundsätzlich an dem Bild, das die obige Rechnung ergibt: daß nämlich eine erstaunlich geringe Vernetzung genügt, um Klebfreiheit des Siliconharzfilmes herbeizuführen. Das molekulare Gefüge eines klebfrei gehärteten Siliconharzes müßte also verglichen werden können mit einem relativ großmaschigen Netzwerk, in dessen Poren noch zahlreiche unvernetzte Einzelmoleküle, zwar in ihrer Bewegungsfreiheit stark eingeengt, aber ohne feste Fixierung aneinander oder an das Netzwerk, eingelagert sind.

Für den weiteren Ablauf des Geschehens bei fortgesetzter Erhitzung dürfte in erster Linie die ständig zunehmende Verringerung der Beweglichkeit im Harzgerüst bestimmend sein, wie sie sich als Folge zunehmender Kondensation und damit zunehmender Zahl der Vernetzungsstellen ergibt. Die verminderte Beweglichkeit macht es den verbliebenen OH-Gruppen immer schwerer, einen Partner zur Kondensation zu finden. Solange durch die zugeführte Wärmeenergie die Schwin-

gungsamplituden genügend vergrößert werden oder das ganze Netzwerk so in „Fluß" gehalten werden kann, daß OH-Gruppen zueinander finden, tritt noch Kondensation unter Wasserabspaltung ein. Ein Teil der OH-Gruppen wird jedoch mit fortschreitender Verfestigung des Netzwerkes als Partner nur noch eine Phenyl- bzw. Methylgruppe finden – diese Trefferwahrscheinlichkeit ist ungleich viel größer als die von zwei OH-Gruppen – und demgemäß unter Benzol- oder auch Methanabspaltung reagieren. Hiermit dürfte das Reaktionsgeschehen um die OH-Gruppen abklingen, um dann bei weiterer Erhitzung von den mehr oxydativen Reaktionen abgelöst zu werden.

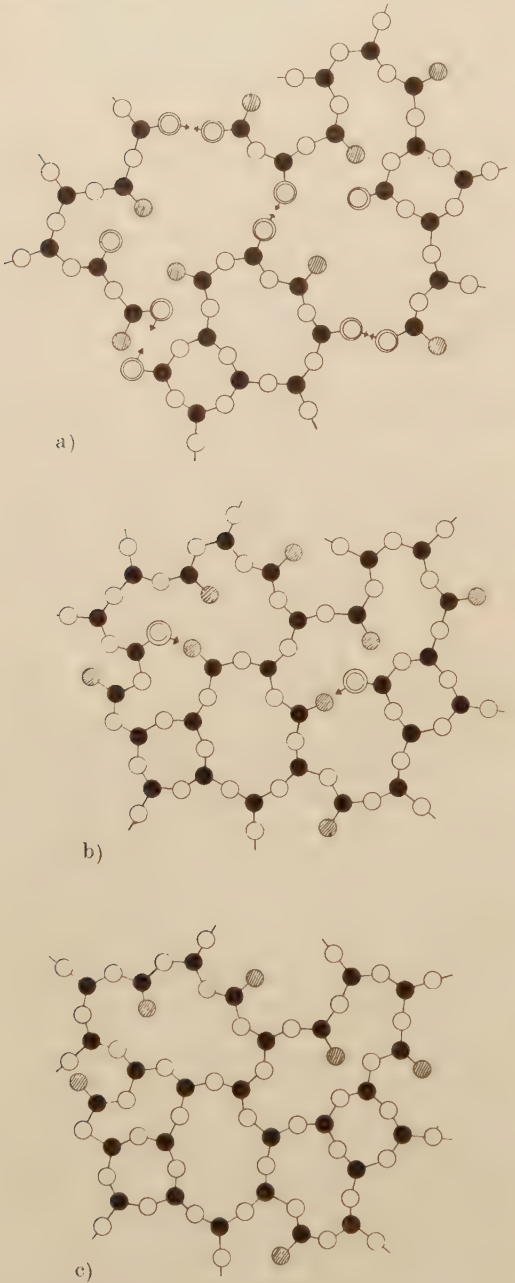


Abb. 7. Schematische Darstellung der Vernetzung von Organopolysiloxan-Molekülen durch Kondensation

● Si ○ O ◎ OH ⓜ CH_3 bzw. C_6H_5

a) Zustand des gelösten, nur ankondensierten Harzkörpers – b) Harz nach Ablauf der Kondensation $2 \rangle\!\!-\!\!\langle SiOH \rightarrow \rangle\!\!-\!\!\langle SiOSi \langle\!\!-\!\!\rangle + H_2O$ – c) Harz nach Entfernung auch der letzten OH-Gruppen durch die Reaktion $\rangle\!\!-\!\!\langle SiR + HOSi \langle\!\!-\!\!\rangle \rightarrow \rangle\!\!-\!\!\langle SiOSi \langle\!\!-\!\!\rangle + RH$

In Abb. 7 haben wir versucht, einige Stufen aus dem Kondensationsgeschehen in einem schematischen Bild anschaulich zu machen.

Nach dem Gesagten erscheint es nun auch völlig verständlich, warum die Härtungsgeschwindigkeit mit der OH-Konzentration abnimmt. Je höher die OH-Konzentration im Harz, um so schneller und müheloser finden je 2 OH-Ionen als Partner zur Kondensation zusammen; je kleiner die OH-Konzentration, um so „gequälter" und träger ist der Reaktionsablauf, um so größer auch die Wahrscheinlichkeit, daß außer reiner Wasserabspaltung auch andere Kondensationsreaktionen mit vermutlich höherer Aktivierungsenergie ablaufen.

Folgende, uns seit Jahren bereits vorliegende Beobachtung erscheint als Ergänzung des Gesagten im vorliegenden Zusammenhang interessant und möge nachgetragen werden.

Unsere Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften von Siliconharzen hatten gezeigt, daß der tg δ ein empfindlicher Indikator für den Ablauf des Härtungsprozesses von Siliconharzen ist. Abb. 8 zeigt dies nach

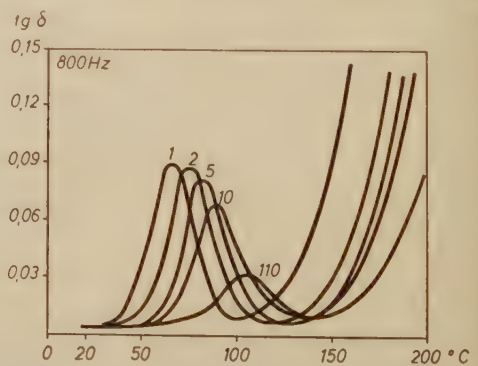


Abb. 8. Verlustfaktor tg δ eines Mischsiliconharzes in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Einbrennzeiten (nach *K. Mielke* und *K. Gronbach*). Die Einbrennzeiten sind durch die den Kurven beigefügten Zahlen (Stundenangaben) kenntlich gemacht

Messungen von *K. Mielke* und *K. Gronbach* an einem Beispiel, nämlich einem versuchsweise hergestellten Mischkondensat aus einer Siliconharz- und einer organischen Polyesterharzkomponente. Man beobachtet bei einem eine Stunde bei 240°C eingebrannten Film dieses Harzes ein Maximum der tg δ-Temperaturkurve bei etwa 65°C und ein starkes Ansteigen oberhalb von etwa 110°C. Mit steigender Einbrenndauer wird der Kurvenverlauf immer ruhiger: das Maximum verflacht, der Anstieg nach höheren Temperaturen wird geringer, außerdem verlagert sich das Maximum wie auch der spätere Anstiegsbereich der Kurve nach höheren Temperaturen. Nach 110 Stunden Einbrenndauer ist das Maximum von 65° auf 105°C verschoben, der Anstieg der Kurve von 110° auf über 150°C verlagert.

Aus Untersuchungen der reinen Komponenten ergibt sich, daß sich hier zwei Effekte überlagern: die Verschiebung der Temperaturen der Maxima mit steigender Einbrenndauer ist für die Polyesterkomponente eigentümlich, die Abflachung der Maxima charakteristisch für die Siliconkomponente. Beide Effekte sind zurückzuführen auf das Verhalten schwingungsfähiger Gruppen, und zwar OH-Gruppen, für deren Gegenwart der tg δ ein empfindlicher Indikator ist.

Auch hier zeigt sich mithin, daß die letzten Anteile schwingungsfähiger OH-Gruppen erst nach sehr langen Einbrennzeiten verschwinden, was in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den aus den Ultrarotspektren abgeleiteten Erkenntnissen steht.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die hier dargestellten Befunde über den Zusammenhang zwischen Vernetzungsgrad und Klebfreiheit des Filmes grundsätzlich eine gewisse Parallele im Bereich der Isocyanatvernetzung von OH-Gruppen-haltigen Polyesterharzen[28]) finden. Eine bestimmte Kombination lieferte hier Harzfilme, die nach 1 Stunden als klebfrei befunden wurden. Durch ultrarotspektroskopische Analysen wurde festgestellt, daß nach dieser Zeit bei 20°C und 0% relativer Luftfeuchtigkeit noch nicht 20% des für die Vernetzung theoretisch erforderlichen Isocyanats reagiert hatten. Ein höherer Feuchtigkeitsgehalt brachte teils wegen Polyharnstoffbildung, teils wegen katalytischer Wirkung desselben auf die Vernetzung eine wesentliche Steigerung der Reaktion. Wenn auch im Vernetzungsmechanismus ganz verschieden, ist mithin doch das qualitative Bild vom Einfluß des Vernetzungsgrades auf die Härtung in den so unterschiedlichen Systemen recht verwandt.

Bei der Erarbeitung der Ergebnisse halfen die Herren Dr. *Wadenklee* und Dr. *Sassenberg* sowie Dr. *Fauss*, Organisch-analytisches Laboratorium der Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, durch chemisch-analytische Arbeiten. Herr Dr. *Seidel* führte die ultrarotspektroskopischen Analysen durch. Allen Herren sei auch an dieser Stelle gedankt.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung mit Phenylisocyanat und Rücknahme des Überschusses mit Isobutylamin kann die Silanolgruppe in Silanolen und Organopolysiloxanen bestimmt werden. Die Genauigkeit beträgt etwa 5 bis 10%, ähnlich wie bei der Ausführung der Bestimmung nach *Zerewitinoff*. Dieser Methode gegenüber ist die Phenylisocyanattitration robuster und ohne besondere Vorbereitung auch auf lösungsmittelhaltige Organopolysiloxane anwendbar.

Durch Titration mit Essigsäureanhydrid-Pyridin ist die Silanolgruppe nicht bestimmbar.

Ein Wassergehalt von Siloxanpolymeren läßt sich nach *Karl Fischer* erfassen und durch die sehr verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit von dem Silanolgruppengehalt der Polymeren unterscheiden.

In einer Anzahl von harzartigen Organosiloxanpolymeren werden nach diesen Methoden die $\rangle$SiOH- und H_2O-Gehalte bestimmt. Es ergibt sich, daß der Silanolgruppengehalt um so größer ist, je größer die Härtungsgeschwindigkeit des Polymeren durch thermische Behandlung und umgekehrt.

Im Ultrarotspektrum wird die Erfassung des Silanolgruppengehaltes durch das Auftreten mehrerer Absorptionen, insbesondere durch eine bei 3 μ liegende breite Absorption erschwert, die auf Wasserstoffbrückenbindung zwischen Silanolgruppen, eventuell auch einen kleinen Wassergehalt zurückzuführen ist. Letztere Bande verschwindet erst bei sehr starker Verdünnung. Als Verdünnungsmittel wirken organische Lösungsmittel, aber auch das Siloxannetzwerk, was bedeutet, daß sich zwischen der Siloxanbindung und der Silanolbindung keine Wasserstoffbrückenbindung ausbildet.

Die relativ übersichtlichen Verhältnisse in lösungsmittelfreien Filmen von harzartigen Organopolysiloxanen lassen ultrarotspektroskopisch eine Abschätzung der $\rangle$SiOH-Gehalte und – bei Kenntnis des Anfangsgehaltes des Harzes an Silanolgruppen durch Titration – eine Verfolgung ihrer Abnahme im Verlauf thermischer Kondensation zu. Auf diese Weise konnte festgestellt werden, daß die „phänomenologische Trocknung" der chemischen Kondensation weit vorauseilt. Zu einem Zeitpunkt, in dem der Harzfilm klebfrei geworden ist, sind im allgemeinen erst 25% der OH-Gruppen wegkondensiert. Das Harz besteht infolge der geringfügigen Vernetzung in diesem Zustand aus einem grobmaschigen Netzwerk, in dessen Poren unvernetzte Moleküle eingeschlossen sind. Die restlichen OH-Gruppen werden langsam und nur insoweit durch reine Kondensation entfernt, als sterische Momente das Zusammentreffen

[28]) Desmophen-Desmodur-Harze der Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen. Siehe *R. Hebermehl*, Fatipec 1957, 85 ff.

von 2 OH-Gruppen zulassen. Einzelne OH-Gruppen halten sich sehr lang, wie auch das Beispiel des Kieselsäureglases zeigt, und können schließlich nur durch Kondensation mit Organogruppen unter Kohlenwasserstoffabspaltung entfernt werden.

Untersuchungen des tg δ, der als empfindlicher Indikator auf die schwingungsfähigen OH-Gruppen angesehen werden kann, bestätigen im Prinzip das skizzierte Bild vom Kondensationsverhalten der Silanolgruppen.

Aus dem Institut für Techn. Physik der Technischen Hochschule, Darmstadt

Ausmessung der Absorptionsverteilung in Polyäthylenproben mit verschiedener Anisotropie

Von Rudolf Kaiser (Karlsruhe))*

Mit 9 Abbildungen in 16 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 17. Januar 1958)

1. Einleitung

Bei großen Kristallen kann man mit polarisiertem Licht die Absorptionskonstanten in den 3 Raumrichtungen (X, Y, Z) bestimmen. Für dünne Folien dagegen ist die Absorptionskonstante K_x in Richtung der Schichtdicke (X) der unmittelbaren Messung nicht zugänglich. Will man auch bei Folien die Absorptionskonstante K_x bestimmen, so muß man die Proben gegenüber dem einfallenden Lichtbündel neigen (Neigungswinkel α) und aus den für verschiedene Winkel φ $\left(\frac{\pi}{2} - \varphi = \text{Winkel zwischen } \mathfrak{E}\text{-Vektor und Richtung } X \text{ im Probeninnern}\right)$ ermittelten Absorptionskonstanten auf die gesuchte Absorptionskonstante K_x für $\varphi \to \frac{\pi}{2}$ extrapolieren (siehe Abb. 1). Aus der so bestimmten gesamten Absorptionsverteilung lassen sich dann Schlüsse auf die Verteilung der Molekeln nach den 3 Raumrichtungen hin ziehen.

Als Gesetzmäßigkeit, nach der man auf K_x extrapolieren kann, haben wir das Absorptionsellipsoid der klassischen Kristalloptik benutzt. Der Zusammenhang zwischen diesem Ellipsoid und der Verteilung der Dipole bei vorgegebener Kristallsymmetrie wurde von *Hellwege* (1) hergestellt.

Folgende Fragestellungen liegen nun dieser Arbeit zugrunde:

1. Läßt sich K_x durch Extrapolation mit ausreichender Genauigkeit bestimmen?

2. Welche Folgerungen ergeben sich aus der Kenntnis von K_x für die Verteilung der Dipole und der Molekeln, speziell bei Polyäthylen?

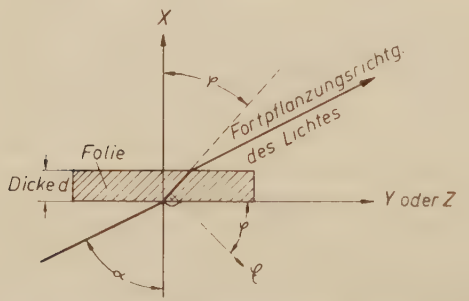


Abb. 1. Meßanordnung schematisch (Schnitt in der Einfallsebene). XYZ = körperfestes Koordinatensystem. Meßbereich: $0 \leqq d \leqq 90° \to 0 \leqq \varphi \leqq \varphi_0$. Für streifenden Einfall: $\alpha = 90° \to \varphi = \varphi_0 = \text{arc sin } \frac{1}{n}$.

2. Messung und Auswertung

a) Meßanordnung

Gemessen wurde mit einem Leitz-Ultrarotspektrographen (NaCl-Prisma). Das Lichtbündel, das die Probe durchsetzte, war bei allen Messungen etwa 3×3 cm groß. Die Stellung des Polarisators (6 Platten Selen) blieb stets unverändert (horizontale Stellung), so daß irgendwelche durch den Polarisator bedingten Fehler überall in gleichem Maße eingehen.

Bei allen Messungen wurde die Probe so gegen die Achse des Lichtbündels geneigt, daß der $\mathfrak{E}$-Vektor in der Einfallsebene schwingt. Drehachse und Polarisatorrichtung stehen also senkrecht aufeinander (Proben-Drehachse vertikal). Dann werden die Reflexionsverluste bei schrägem Lichteinfall erst bei Einfallswinkeln α größer als etwa 70° stärker als bei senkrechtem Einfall ($\alpha = 0°$).

Bei senkrechtem Lichteinfall mißt man K_y ($\mathfrak{E} \parallel Y$, Abb. 2a) oder K_z ($\mathfrak{E} \parallel Z$, Abb. 2b). Man kann nun auf

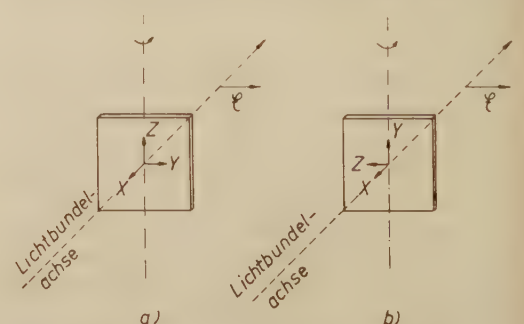


Abb. 2a, b. Probendrehung um Z-Achse (a), Y-Achse (b)

*) im Hause Siemens & Halske A.G., Karlsruhe-West, Rheinbrückenstr. 50.

die gesuchte Größe von K_x extrapolieren entweder aus Messungen der Absorptionskonstanten in der XY-Ebene (Probendrehung um Z, Abb. 2a) oder in der XZ-Ebene (Probendrehung um Y, Abb. 2b). Wir haben stets in beiden Ebenen gemessen, um für den extrapolierten Wert K_x eine möglichst hohe Genauigkeit zu erreichen. Das körperfeste Koordinatensystem ($X\,Y\,Z$) haben wir so angeordnet, daß die Z-Achse bei gedehnten bzw. technischen Folien in der Zug- bzw. Bearbeitungsrichtung liegt.

Das Lichtbündel, das die Probe durchsetzt, ist nicht parallel, sondern konvergent (halber Öffnungswinkel etwa 10°). Dadurch geht in alle Messungen ein Fehler ein, der im einzelnen nicht berücksichtigt wurde.

(*b*) *Absorptionsellipsoid*

Zur Konstruktion des Absorptionsellipsoids trägt man jeweils in Richtung des elektrischen Vektors $\mathfrak{E}$ nicht die Absorptionskonstante K, sondern die reziproke Wurzel aus der Absorptionskonstanten für eine in dieser Richtung schwingenden Welle auf. Je nach Kristallsymmetrie kann das dreiachsige Ellipsoid z. B. rotationssymmetrisch sein oder zu einem Ebenenpaar entarten (1). Gemäß den 2 Meßanordnungen nach Abb. 2a bzw. 2b erhalten wir für jede Probe einen Schnitt durch das Absorptionsellipsoid in der XY- bzw. der XZ-Ebene.

Den Winkel zwischen $\mathfrak{E}$-Vektor im Innern der Probe und Y- bzw. Z-Achse (Abb. 2a bzw. 2b) haben wir mit φ bezeichnet. Er wurde aus dem Einfallswinkel α und einem Brechungsindex $n = 1{,}55$ nach dem Brechungsgesetz berechnet. Einen Brechungsindex von 1,55 für den ultraroten Wellenlängenbereich schlossen wir aus dem Vergleich von Interferenzen mit genauen Schichtdickenbestimmungen (4). Natürlich ändert sich der Brechungsindex an der Absorptionsstelle (anomale Dispersion). In diesem Wellenlängenbereich ist uns der Verlauf des Brechungsindex nicht bekannt. Wir nehmen aber an[1]), daß sich der Brechungsindex an der Absorptionsstelle nicht wesentlich von den gemessenen Werten seitlich davon unterscheidet.

Folgender Meßbereich für φ ergibt sich dann für einen Brechungsindex von 1,55 nach dem Brechungsgesetz: $0 \leqq \varphi \leqq 40°$.

Mit dem Absorptionsellipsoid als Hilfsmittel können wir nun K_x durch Extrapolation bestimmen und aus der Gestalt des Ellipsoids[2]) über die Symmetrie unserer Polyäthylenproben Aufschluß gewinnen[3]).

[1]) Für diese Annahme spricht, daß wir uns nicht im Gebiet starker Absorption befinden (bei uns ist $K \cdot \lambda \leqq 1$) und daß eine frühere sehr grobe Messung bei 13,8 μ keine größere Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Wellenlänge zeigte. Eine genaue Messung des Brechungsindex, wie sie eigentlich nötig wäre, ließ sich aus äußeren Umständen hier in Darmstadt nicht mehr durchführen.

[2]) Man kann die Ellipsengleichung

$$\frac{\cos^2\varphi}{a^2} + \frac{\sin^2\varphi}{b^2} = \frac{1}{r^2} = \frac{1}{(1/\sqrt{K\varphi})^2} = K$$

umformen auf

$$K = \left(\frac{n^2-1}{n^2}\right)\frac{1}{a^2} + \frac{1}{n^2}\,\frac{1}{a^2}\cos^2\alpha + \frac{\sin^2\alpha}{n^2 b^2}$$

(α, φ, n, K, wie oben definiert. a, b Konstante. $r = 1/\sqrt{K}$)

Setzt man nun $n = \sqrt{2}$, so erhält man

$$K = \frac{1}{2a^2}(1 + \cos^2\alpha) + \frac{\sin^2\alpha}{2b^2},$$

was der von *Hexter* u. *Cheung* (5) benutzten Beziehung bei der Auswertung der Ergebnisse an Jodoformkristallen entspricht. Die Gleichung gilt jedoch streng nur für $n = \sqrt{2}$ und stellt für andere Werte des Brechungsindex lediglich eine Näherung dar.

[3]) Man ist also nicht darauf angewiesen, von vornherein in einer Probe z. B. Rotationssymmetrie um die Zugrichtung Z anzunehmen und dann $K_x = K_y$ zu setzen (vgl. 2–4).

(*c*) *Bestimmung der Molekelverteilung*

Hat man die gesamte Absorptionsverteilung (also auch K_x) für eine bestimmte Wellenlänge ermittelt, so lassen sich über die Verteilung der Molekeln in der Probe dann verhältnismäßig leicht Aussagen machen, wenn die Absorption von einer Schwingung verursacht wird, die parallel zur Molekelachse erfolgt. Leider rufen Schwingungen parallel zur Molekelachse (Kettenachse) bei Polyäthylen nur sehr schwache und schlecht abtrennbare Absorptionsbanden hervor. Wir haben uns daher bei den folgenden Messungen auf Schwingungen beschränken müssen, die senkrecht zur Molekelachse erfolgen (6,8 μ; 13,7 μ; 13,9 μ). Aus der Absorptionsverteilung dieser Schwingungen läßt sich jedoch die Verteilung der Molekeln nicht unmittelbar angeben, da zur Absorptionskonstanten in einer bestimmten Polarisationsrichtung mit dem größten Gewicht Molekeln aus den dazu senkrechten Richtungen beitragen.

(*d*) *Die Absorptionsbanden 6,8 μ, 13,7 μ und 13,9 μ*

Bekanntlich ist die Absorptionsbande bei 13,7 μ einer Schwingung (CH_2-Gruppe) zuzuordnen, die parallel zur a-Achse der rhombischen Elementarzelle erfolgt (6). Die 13,7 μ-Komponente ist also ein Maß für die Zahl der Ketten in kristallinen Bereichen. Die 13,9 μ-Bande dagegen wird hervorgerufen sowohl von Schwingungen, die parallel zu den b-Achsen erfolgen, als auch von Schwingungen aus Ketten, die in nichtkristallinen Bereichen liegen. Kristalline und nichtkristalline Bereiche tragen also zu der 13,9 μ-Absorption bei und machen eine Auswertung der Ergebnisse an der 13,9 μ-Komponente sehr schwierig.

Messungen mit Gitterspektrographen (7) und höher auflösenden Prismenspektrographen (8) zeigen, daß die 6,8 μ-Bande in mindestens 2 Komponenten zerfällt, die Deformationsschwingungen von CH_2-Gruppen aus Ketten in kristallinen und nichtkristallinen Bereichen zugeordnet werden. Da wir diese Bande nicht in ihre Teilbanden auflösen können, haben wir irgendwelche Schlüsse bezüglich der Molekelverteilung aus unseren Ergebnissen an der 6,8 μ-Bande nicht gezogen. Die Messungen sollen lediglich zeigen, daß sich auch für diese Bande die Extrapolation auf $(K_{6,8})_x$ recht gut durchführen läßt.

3. Ergebnisse

Dieser Abschnitt enthält die Ergebnisse an Hochdruck-Polyäthylenfolien folgender Art (Schichtdicken etwa 20 μ): a) Aus Lösung hergestellt, ungedehnt. b) Durch Dehnen technischer Folien um 400% erzeugt. c) Technische Folien, ungedehnt.

(*3a*) *Folien aus Lösung hergestellt*

Aus Abb. 3 geht hervor, daß die Absorptionskonstanten im Maximum der 13,7 μ- und

13,9 μ-Banden innerhalb des zugänglichen Meßbereiches konstant bleiben. Es ist daher naheliegend, in diesem Fall Rotationssymmetrie anzunehmen; also $(K_{13,7})_x = (K_{13,7})_z$ und $(K_{13,9})_x = (K_{13,9})_z$. Da man die gleiche Rotationssymmetrie um jede beliebige in der

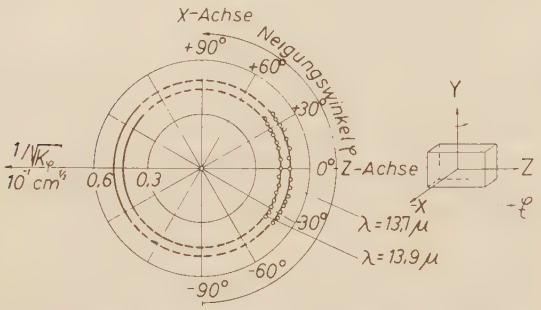


Abb. 3. Wurzel aus der reziproken Absorptionskonstanten $1/\sqrt{K\varphi}$ (λ = 13,7 μ; 13,9 μ) in Abhängigkeit vom Winkel φ zwischen Z-Richtung und Richtung des $\mathfrak{E}$-Vektors (im Inneren der Probe), gemessen an einer 21 μ dicken aus Lösung hergestellten Hochdruckpolyäthylenfolie

Folienoberfläche liegende Richtung (Y) findet, ist zu schließen, daß die aus Lösung hergestellten Folien isotrop sind (und zwar bezüglich der kristallinen *und* nichtkristallinen Bereiche), also keine besondere Ausrichtung in der Dicke zeigen[1]).

$(1/\sqrt{K_{13,9}})_x \approx 0{,}33 \cdot 10^{-1}$ cm$^{1/2}$. In guter Übereinstimmung dazu ist der durch Probendrehung in der XZ-Ebene gewonnene Wert für $(K_{13,9})_x$. Man findet aus Abb. 3b für $(1/\sqrt{K_{13,9}})_x$ Werte zwischen $0{,}31 \cdot 10^{-1}$ und $0{,}34 \cdot 10^{-1}$ cm$^{1/2}$. Im hier beschriebenen Fall läßt sich also K_x durch Extrapolation recht genau bestimmen. Allerdings kann man mit der Absorptionsverteilung der 13,9 μ-Komponente noch nichts anfangen, da ja zur 13,9 μ-Komponente kristalline und nichtkristalline Bereiche beitragen.

Um nun die Ausrichtung der Ketten in den kristallinen Bereichen allein zu erfassen, muß man die Ergebnisse an der 13,7 μ-Komponente heranziehen. Leider entsteht bei der Auswertung folgende Schwierigkeit: Für $\mathfrak{E}$-Vektor senkrecht zur Zugrichtung ist die 13,7 μ-Komponente gegenüber der 13,9 μ-Komponente nur schwach ausgeprägt (Abb. 4a). Daher ist die Genauigkeit, mit der man $(K_{13,7})_{max}$ (oder $\int (k_\nu \, d\nu)_{13,7}$) bestimmen kann, nur klein.

Diese große Ungenauigkeit ist bei der Beurteilung der in Abb. 6 mitgeteilten Ergebnisse (13,7 μ-Komponente) zu berücksichtigen. Man findet nach Abb. 6a für $(K_{max})_x$ einen größeren Wert als für $(K_{max})_y$[1]) (kleinerer Wert für $1/\sqrt{K_x}$ als für $1/\sqrt{K_y}$).

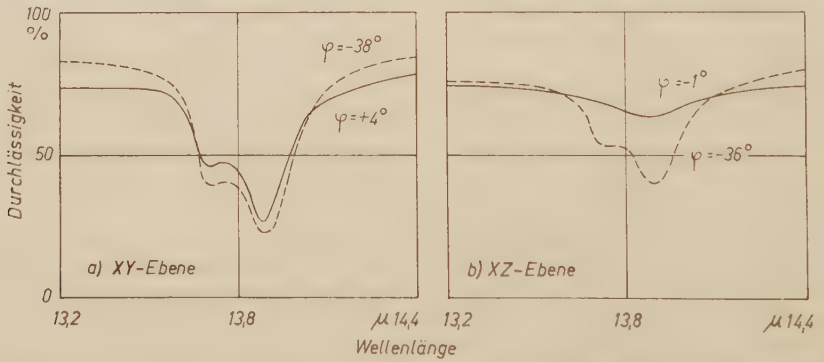


Abb. 4a, b. Durchlässigkeitskurven, gemessen an einer um 400% gedehnten Hochdruckpolyäthylenfolie von 12 μ Dicke für jeweils 2 Winkelwerte in a) XY- und b) XZ-Ebene

3b) Folien erzeugt durch Dehnen technischer Folien um 400%

Die in Abb. 5a für die 13,9 μ-Bande wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, daß für $K_{13,9}$ in gedehnten Folien in der Ebene senkrecht zur Zugrichtung Z Rotationssymmetrie um die Zugrichtung besteht. Durch Extrapolation erhält man aus der Abbildung:

Ebenso wie bei $K_{13,9}$ haben wir auch bei $K_{13,7}$ die x-Komponente aus der XY- *und* XZ-Ebene zu bestimmen versucht. In der XZ-Ebene muß sich nun die starke Ausrichtung der kristallinen Bereiche in Zugrichtung (Z) äußern. Da für $\mathfrak{E} \parallel Z$ in den Meßkurven eine Absorption für 13,7 μ nicht mehr angedeutet ist (Abb. 4b), geht $(1/\sqrt{K_{13,7}})_z \to \infty$.

[1]) Man beachte, daß unsere Schichtdicken etwa um den Faktor 10^3 größer sind als in den Arbeiten von *Till* (11), *Keller* (12) und *Fischer* (13).

[1]) Das Entsprechende gilt für die bei den einzelnen φ-Werten durch Planimetrieren eigens bestimmten Absorptionsstärken.

Daher erhält man anstelle eines 3achsigen Absorptionsellipsoids in diesem Fall einen geraden Zylinder parallel zur Z-Achse, dessen

Um noch an einem weiteren Beispiel unsere Extrapolationsmethode zu erproben, haben wir nach Abb. 7 auch die Ergebnisse an der

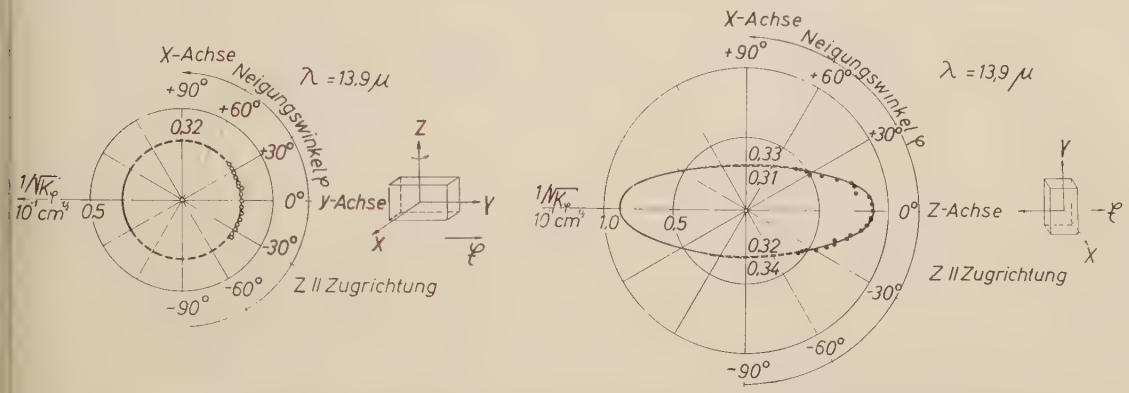


Abb. 5a, b. Meßprobe: 400% gedehnte Hochdruckpolyäthylenfolie von 12 μ Dicke. a) $1/\sqrt{K\varphi}$ für $\lambda = 13{,}9\,\mu$ in Abhängigkeit von φ zwischen Y-Richtung und $\mathfrak{E}$-Vektor (im Innern der Probe). Meßebene: XY. b) $1/\sqrt{K\varphi}$ für $\lambda = 13{,}9\,\mu$ in Abhängigkeit von φ zwischen Z-Richtung und $\mathfrak{E}$-Vektor (im Innern der Probe). Meßebene: XZ

Projektion in die XY-Ebene in Abb. 6a wiedergegeben ist, während seine Mantellinien in der XZ-Ebene zu 2 Geraden parallel zur Z-Achse nach Abb. 6b führen.

6,8 μ-Bande ausgewertet. Ähnlich wie bei der 13,9 μ-Komponente ergibt sich für die 6,8 μ-Absorption angenähert Rotationssymmetrie in der XY-Ebene, dagegen eine

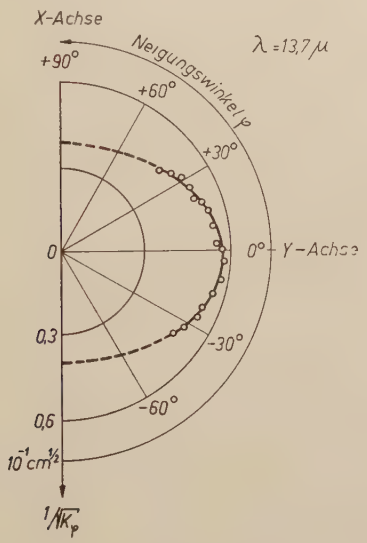


Abb. 6a. $\lambda = 13{,}7\,\mu$, sonst wie Abb. 5a

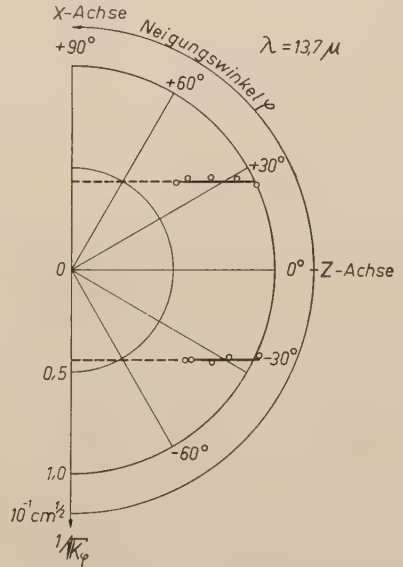


Abb. 6b. $\lambda = 13{,}7\,\mu$, sonst wie Abb. 5b

Die aus Abb. 6a und b extrapolierten Werte ergeben $1/\sqrt{K_x}$ zu $0{,}38 \cdot 10^{-1}$ bis $0{,}44 \cdot 10^{-1}\,\mathrm{cm}^{1/2}$, also kleiner als $1/\sqrt{K_y}$ und damit $(K_{13,7})_x > (K_{13,7})_y$. Demnach scheinen sich die kristallinen Bereiche nicht rotationssymmetrisch um die Zugrichtung anzuordnen, sondern solche Strukturen zu bilden, bei denen die a-Achsen bevorzugt in die Dicke ausgerichtet sind.

Ellipse in der XZ-Ebene. Für $(1/\sqrt{K_{6,8}})_x$ extrapoliert man aus Abb. 7a und b einen Wert zwischen $0{,}22 \cdot 10^{-1}$ und $0{,}25 \cdot 10^{-1}\,\mathrm{cm}^{1/2}$. Was das Verhältnis der beiden Halbachsen in der XZ-Ebene anbetrifft, so ist es bei der 6,8 μ-Komponente kleiner $\left(\left(\frac{K_z}{K_x}\right)_{6,8} \approx 2{,}1\right)$ als bei der 13,9 μ-Komponente $\left(\left(\frac{K_z}{K_x}\right)_{13,9} \approx 2{,}8\right)$. Der

Grund dafür ist vermutlich, daß kristalline Bereiche, die beim Dehnen stärker ausgerichtet werden als nichtkristalline Bereiche, in größerem Umfang zur 13,9 μ-Absorption beitragen als zur 6,8 μ-Absorption [vgl. (4)].

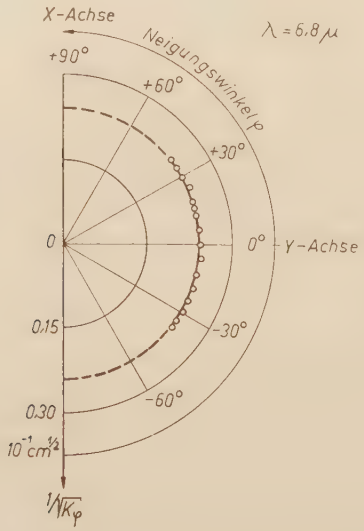


Abb. 7a. $\lambda = 6{,}8\ \mu$, sonst wie Abb. 5a

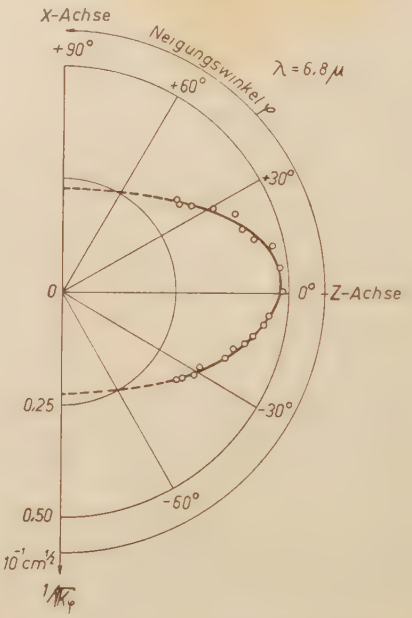


Abb. 7b. $\lambda = 6{,}8\ \mu$, sonst wie Abb. 5b

3c) Technische Folien ungedehnt

Da die Orientierung der Molekeln abhängt von der Art der Folienherstellung, gelten die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse exakt nur für diesen speziellen Folientyp. Ein Teil der Ergebnisse wird sich aber auch auf technische Folien ähnlicher Herstellungsart übertragen lassen.

Von der Anordnung der Ketten in technischen Folien besteht auf Grund der Arbeiten von *Krimm* (6, 9) und *Brown* (10) folgende Vorstellung: Die a-Achsen der kristallographischen Elementarzellen sind bevorzugt in der Bearbeitungsrichtung orientiert. Die Kettenachsen (parallel zu den c-Achsen) sind überwiegend senkrecht zur Bearbeitungsrichtung ausgerichtet.

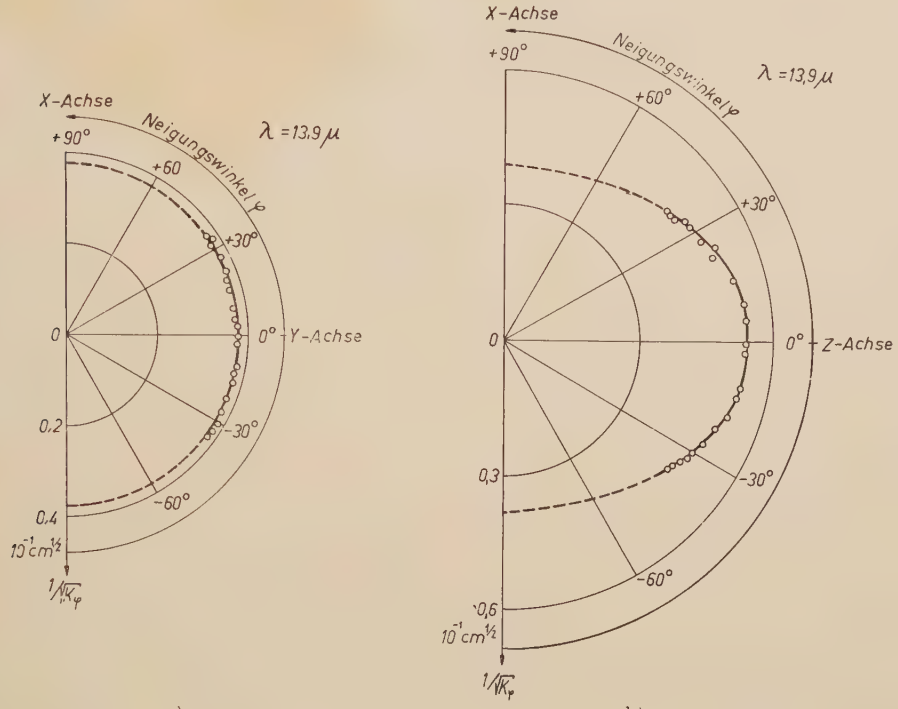
Es fragt sich nun, ob die Ketten rotationssymmetrisch um die Bearbeitungsrichtung (Z) liegen, oder ob die Orientierung nach Dicke (X) und Breite (Y) der Folien unterschiedlich ist. Zur Beantwortung dieser Frage wurden aus den folgenden Abbildungen 8 und 9 die Größen $(K_{13,7})_x$ und $(K_{13,9})_x$ bestimmt.

Nach Abb. 8a besteht für die 13,9 μ-Komponente in der XY-Ebene angenähert Rotationssymmetrie um die Z-Richtung mit $1/\sqrt{K_x} \approx 1/\sqrt{K_y} = 0{,}38 \cdot 10^{-1}\ \mathrm{cm}^{1/2}$. Aus der Ellipse in der XZ-Ebene (Abb. 8b) extrapoliert man für $1/\sqrt{K_x}$ einen Wert zwischen $0{,}37 \cdot 10^{-1}$ und $0{,}41 \cdot 10^{-1}\ \mathrm{cm}^{1/2}$, in Übereinstimmung mit dem aus der XY-Ebene gewonnenen Wert.

Anders ist das Verhalten von $K_{13,7}$. In der XY-Ebene (Abb. 9a) besteht für $K_{13,7}$ anscheinend keine Rotationssymmetrie, vielmehr ist $1/\sqrt{K_x} < 1/\sqrt{K_y}$, d. h. $K_x > K_y$. Durch Extrapolation findet man $1/\sqrt{K_x}$ zwischen $0{,}58 \cdot 10^{-1}$ und $0{,}6 \cdot 10^{-1}\ \mathrm{cm}^{1/2}$. Leider läßt sich $1/\sqrt{K_x}$ nicht auch aus den in der XZ-Ebene dargestellten Ergebnissen (Abb. 9b) gewinnen, und zwar aus folgendem Grund: Da die a-Achsen bevorzugt in der Bearbeitungsrichtung liegen, ist $(K_{13,7})_z \gg (K_{13,7})_x$, d. h. $(1/\sqrt{K_{13,7}})_z \ll (1/\sqrt{K_{13,7}})_x$. Man erhält daher in der XZ-Ebene nur einen kleinen Ellipsenbogen, aus dem man nicht mit ausreichender Genauigkeit auf den Wert von $(K_{13,7})_x$ extrapolieren kann.

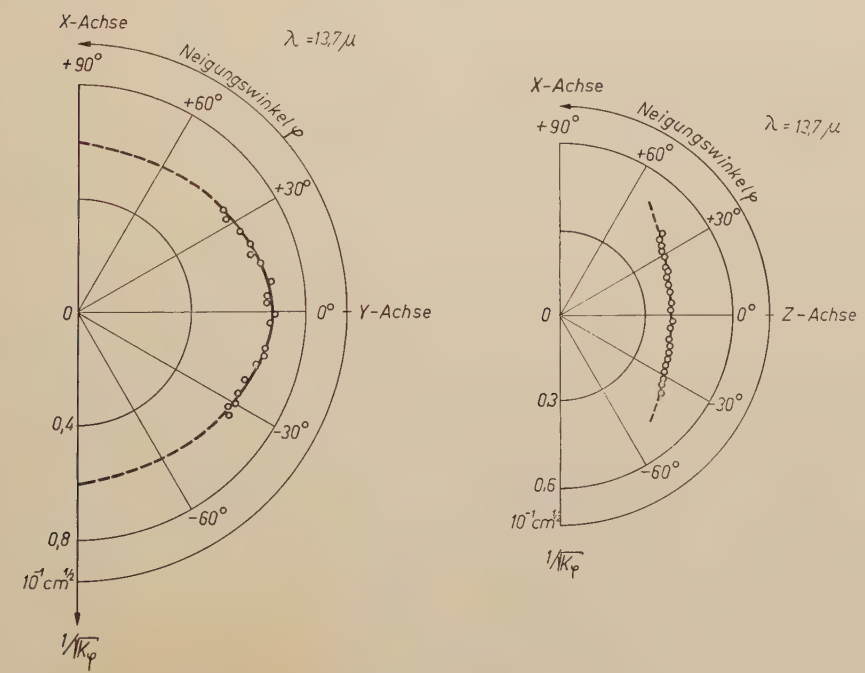
4. Diskussion

Aus den in Abb. 3–8 dargestellten Ergebnissen geht hervor, daß sich K_x durch Extrapolation in unseren Fällen meist ausreichend genau bestimmen läßt. Die Aufgabe besteht



a) b)

Abb. 8a, b. Meßprobe: Technische Folie ungedehnt von 19 μ Dicke. a) Darstellung wie in Abb. 5a. b) Darstellung wie in Abb. 5b



a) b)

Abb. 9a, b. Meßprobe: Technische Folie, ungedehnt von 19 μ Dicke. a) $\lambda = 13{,}7\ \mu$, sonst Darstellung wie in Abb. 5a. b) $\lambda = 13{,}7\ \mu$, sonst Darstellung wie in Abb. 5b

nun ganz allgemein darin, aus der bekannten (gemessenen und extrapolierten) Absorptionsverteilung Aussagen über die Verteilung der Molekeln (Ketten) zu machen.

Im vorliegenden Fall (vgl. die Bemerkungen zur Genauigkeit in Abschnitt 2c und 3b) läßt sich nur folgendes vermuten:

a) gedehnte Folien

Die a-Achsen der kristallinen Bereiche, die in Z-Richtung orientiert sind, richten sich beim Dehnen bevorzugt in X-Richtung aus (Abb. 5a); mit anderen Worten, es liegt teilweise eine Schichtstruktur vor.

Beim Vorliegen einer solchen Schichtstruktur muß man dann erwarten, daß die b-Achsen bevorzugt in Y-Richtung orientiert sind, d. h. daß $(K_{13,9})_y > K_{(13,9)x}$, was nach Abb. 5a [danach ist $(K_{13,9})_x = (K_{13,9})_y$, d. h. Rotationssymmetrie] nicht beobachtet wurde. Allerdings kann sich der Einfluß der b-Orientierung nicht so stark auf das Meßergebnis $K_{13,9}$ auswirken, wie die a-Orientierung auf $K_{13,7}$, da sich bei der 13,9 μ-Komponente der Absorption der kristallinen Bereiche die Absorption der nichtkristallinen Bereiche überlagert. Vielleicht würde man bei größerer Meßgenauigkeit eine Abweichung von der Rotationssymmetrie für $K_{13,9}$ finden. Eine andere Möglichkeit ist, daß die in nichtkristallinen Bereichen liegenden Ketten, die ja nicht vollkommen nach der Zugrichtung hin ausgerichtet sind, nicht gleichmäßig dicht um die Zugrichtung liegen, sondern daß diese Ketten auf die YZ–Ebene zu besonders eng gepackt sind. Da die Schwingung ja senkrecht zur Kettenachse erfolgt, würden diese Ketten dann einen größeren Beitrag zu $(K_{13,9})_x$ als zu $(K_{13,9})_y$ leisten und zusammen mit dem Beitrag der Ketten in kristallinen Bereichen die beobachtete Rotationssymmetrie für $K_{13,9}$ verursachen können.

b) technische Folien

Die folgenden Bemerkungen beziehen sich nur auf die Ergebnisse an der 13,7 μ-Komponente, für die gefunden wurde: $K_z > K_x > K_y$. Wären die in kristallinen Bereichen liegenden Ketten rotationssymmetrisch um die Bearbeitungsrichtung angeordnet (die a-Achsen liegen dabei bekanntlich vorzugsweise in Z-Richtung, vgl. Abschnitt 3c), so müßte man $K_x = K_y$ finden. Aus dem Ergebnis $K_x > K_y$ ist zu vermuten[1]), daß die Kettendichte auf die YZ-Ebene zu größer ist als auf die XZ-Ebene hin.

Diese Vermutungen über die Kettenorientierung in gedehnten und technischen Folien werden zwar durch die mitgeteilten Meßergebnisse nahegelegt, ihr endgültiger Nachweis bedarf aber noch weiterer Untersuchungen.

Abschließend sei wiederum Herrn Prof. *Hellwege* für Diskussionen gedankt.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, wie sich bei dünnen Folien mit Hilfe der Konstruktion eines Absorptionsellipsoids die Absorptionskonstante K_x in Richtung der Probendicke meist ausreichend genau bestimmen läßt.

Untersucht wurden Lösungsmittelfolien, sowie gedehnte und ungedehnte technische Folien aus Polyäthylen. In den Lösungsmittelfolien sind die Ketten isotrop verteilt. Im Falle dünner gedehnter Hochdruck-Polyäthylenfolien muß man auf Grund der Bestimmung von K_x vermuten, daß sich um die Dehnungsrichtung nicht Rotationssymmetrie einstellt, sondern daß die Ketten in kristallinen Bereichen teilweise eine Schichtstruktur bilden. In technischen Polyäthylenfolien scheinen die Ketten in kristallinen Bereichen nicht rotationssymmetrisch um die Bearbeitungsrichtung zu liegen.

Schrifttum

1) *Hellwege, K. H.*, Z. Physik **121**, 588 (1943).
2) *Sandemann, U.* u. *A. Keller*, J. Polymer Sci. **19**, 401 (1956).
3) *Kaiser, R.*, Kolloid-Z. **149**, 84 (1956).
4) *Kaiser, R.*, Kolloid-Z. **152**, 8 (1957).
5) *Hexter, R. M.* u. *H. Cheung*, J. Chem. Phys. **24**, 1186 (1956).
6) *Krimm, S.*, J. Chem. Phys. **22**, 567 (1954).
7) *Rugg, F. M., J. J. Smith* u. *L. H. Wartmann*, J. Polymer Sci. **11**, 1 (1953).
8) *Tobin, M. C.* u. *M. J. Carrano*, J. Chem. Phys. **25**, 1044 (1956).
9) *Krimm, S.*, J. Appl. Phys. **23**, 287 (1952).
10) *Brown, A.*, J. Appl. Phys. **23**, 287 (1952).
11) *Till, P. H.*, J. Polymer Sci. **24**, 301 (1957).
12) *Keller, A.*, Phil. Mag. **2**, 1171 (1957).
13) *Fischer, E. W.*, Z. Naturforschg. **12a**, 753 (1957).

[1]) Schwingung senkrecht zur Kettenachse.

Die Ultratextur bei Fortisan

Elektronenmikroskopische Darstellung großer Längsperioden in Zellulosefasern (Fortsetzung[1])

Von Kurt Hess) Hannover, Ernst Gütter**) und Hans Mahl**) Oberkochen*

Mit 12 Abbildungen in 13 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 14. März 1958)

Einleitung

Für die Untersuchung der großen Längsperioden von Zellulose im Elektronenmikroskop waren als Beispiele für gefällte Fasern die Viskose-Zellwolle „Colvadur" und die Viskose-Cordseide „Supercordura" herangezogen worden. Diese Fasern sind dadurch charakterisiert, daß sie infolge einer hohen Verstreckung (70–90% statt normal etwa 10 bis 50%) nach der Koagulation des Viskose-Xanthats bei gleichzeitig günstigen Vorbedingungen für die Rekristallisation durch erhöhte Temperatur (80–90 °C) eine gleichmäßig hohe Orientierung der Mizellarstränge[1]) über annähernd den gesamten Faserquerschnitt aufweisen. Die Annahme liegt nahe – und der Vergleich mit den Ergebnissen bei den hochverstreckten Fäden der synthetischen Analoga[2]) bestätigt diese –, daß die Ausbildung der großen Perioden und damit der in der vorangehenden Mitteilung[3]) gegebenen Ultratextur hinsichtlich nicht nur der periodischen Wechselfolge gittergeordneter und -ungeordneter Fasersegmente, sondern auch der lateralen Koordinierung der Segmente gleichen Ordnungsgrades mit dieser gleichmäßigen und guten Orientierung in einem tieferen Zusammenhang steht.

Zum Verständnis dieses Zusammenhanges sei angenommen, daß die Mizellarstränge sich um so gleichmäßiger orientieren, je gleichmäßiger der Zug über den gesamten Fadenquerschnitt wirkt. Die Gleichmäßigkeit dürfte mit der Intensität der Verstreckung zunehmen. Überlagert wird dieser Vorgang von der Rekristallisation. Diese kann aber auch in Abhängigkeit von der Temperatur nach erfolgter Orientierung veranlaßt werden. Mit der Gleichmäßigkeit der Ordnung nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, bei den EM-Aufnahmen Fibrillen mit maximalem Ordnungsgrad zu erfassen.

Von den bisher bekannt gewordenen technischen Gespinsten aus Zelluloselösungen

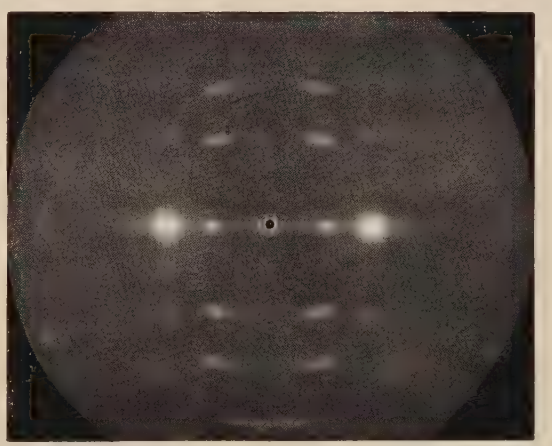


Abb. 1. Röntgenfaserdiagramm von Fortisan, CuKα-Strahlung, 40 mm Filmabstand

nimmt in Bezug auf Orientierung und Kristallinität die von der Celanese Corporation of America entwickelte Fortisanfaser[1]) eine Spitzenstellung ein. Für die abnorm hohe Verstreckung (bis zu 2000%) wird dabei von der hohen Plastizität von Azetatfäden Gebrauch gemacht, die nach oder während der Verstrekkung zu Hydratzellulose regeneriert werden. Abb. 1 gibt das Röntgenfaserdiagramm der für die vorliegende Untersuchung herangezogenen Fortisanfäden, aus dem die hervorragende Orientierung und eine gute Gitterordnung ohne weiteres ersichtlich sind.

Hängt die Durchbildung der aufgedeckten Ultratextur in den künstlichen Zellulose-

*) Laboratorium für Mehl- und Eiweißforschung, Abtlg. f. Strukturchemie, Hannover, Am kleinen Felde 12.

**) Abtlg. f. Elektronenoptik d. Fa. Carl Zeiss, Oberkochen. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden mit finanzieller Unterstützung der Arbeitsgemeinschaft für Elektronenoptik durchgeführt, wofür bestens gedankt sei.

[1]) *K. Hess, H. Mahl* u. *E. Gütter*, Kolloid-Z. **155**, 1 (1957).

[2]) Zur Begründung dieses Begriffes vgl. bereits *K. Hess* u. *H. Kiessig*, Ztschr. physikal. Chem. **193**, 196 (1944), und zwar S. 213/214.

[3]) *K. Hess* u. *H. Kiessig*, l. c. Seite 215.

[1]) Silk and Rayon **22**, 11 (1948).

fäden tatsächlich von der Gleichmäßigkeit in der Ausrichtung der Mizellarreihen ab, dann sollte diese Textur bei Fortisan nach Einlagerung eines Kontrastmittels in die gitterungeordneten Fasersegmente im Elektronenmikroskop besonders deutlich zum Ausdruck kommen. Die Untersuchung hat diese Erwartung bestätigt.

Ausgangsfasern und Vorbereitung

Die verwendete Fortisanfaser stand in Form von Celanese Fortisan Rayon Yarn (Bezeichnung: 1600, 0.8 Z, 1600; Dicke des Einzelfadens $\approx 10\,\mu$) zur Verfügung[1]). Zur Formalisierung des in Stapeln von 3 bis 5 mm geschnittenen Präparates erwies sich die früher

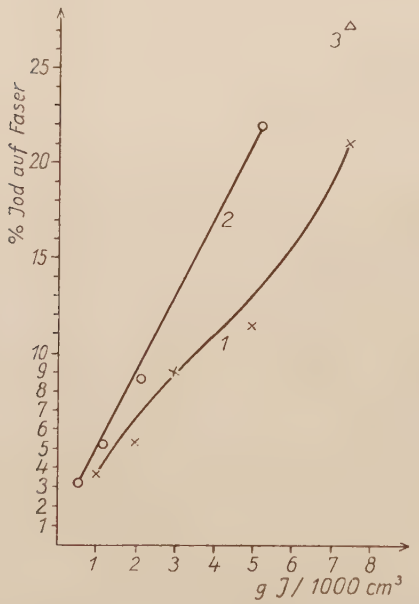


Abb. 2. Jodaufnahme durch Fortisan aus J_3K-Lösungen steigender Konzentration. – Kurve 1: formalisiert (neues Fortisanpräparat) – Kurve 2: nicht formalisiert (altes Fortisanpräparat) – Punkt 3: nicht formalisiert (neues Fortisanpräparat)

empfohlene[2]) Borsäuremethode in Gegenwart von 4% Formaldehyd als zweckmäßig; Formaldehydaufnahme 0,72%, 0,81% CH_2O. In Abb. 2 gibt Kurve 1 die Jodaufnahme der formalisierten Stapel in Abhängigkeit von der Jodkonzentration in der J_3K-Lösung. Die Bereitschaft für die Jodaufnahme ist *vor* der Formalinhärtung größer: bei 7,5% Jod in der Ausgangslösung 27,2% J in der Faser (Punkt 3 Δ) in Abb. 2, statt 21,0% nach der Härtung. Diese Erscheinung entspricht der Beobachtung an merc. Ramie[3]). Sie ist wohl so zu verstehen, daß die Formalisierung bevorzugt an den gitterungeordneten Segmenten erfolgt, deren Zugänglichkeit für Jod dadurch beeinträchtigt wird.

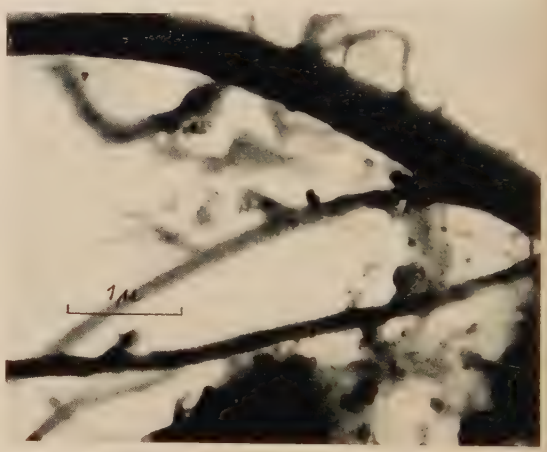
Die Jodaufnahme des ungehärteten Celanesegarns (Kurve 1 in Abb. 2) ist etwa mit der des früher untersuchten Fortisanpräparates[1]) vergleichbar (Kurve 2 in Abb. 2). Vergleichsweise wurden die Fortisanfasern im gehärteten und ungehärteten Zustand elektronenmikroskopisch untersucht.

Präparierung für die EM-Beobachtung

0,2 g der jodierten Faserstapel (21,0% J) wurden einmal mit 20 ccm auf $p_H = 7$ gepuffertem Wasser durch Schütteln kurz gewaschen, über ein Glasfilter abgesogen (enthaltend dann noch 8,7% J) und anschließend in 20 ccm Pufferlösung im wassergekühlten Homogenisator 8 min aufgeschlagen. Von der Suspension wurde ein Tröpfchen auf ein befilmtes Objektträgerplättchen gebracht und im Elektronenmikroskop ohne zusätzliche Beschattung untersucht.

Ergebnisse

In allen Aufnahmen (Abb. 3–6) sind Fibrillen mit einer Breite von etwa 600—800 Å mit einer großen Periode deutlich zu erkennen.



Gü/57/116 M 15000 : 1

Abb. 3. Fortisan formalisiert (0,8% CH_2O), jodiert (Jodgehalt der Ausgangsfaser 21,0%), aufgeschlagen $\approx 3\%$ J. [Gü/57/116] V 15000

Die Länge dieser Periode schwankt auf den einzelnen Aufnahmen zwischen 650 und 800 Å. Daneben ist besonders deutlich in Abb. 4 eine kleine Periode von etwa 100 Å zu erkennen. Die Aufnahme in Abb. 4 zeigt, daß die Erscheinung der kleinen Perioden von der Ausrichtung der gleichsam als „Scheiben" sich darstellenden Fasersegmente abhängig ist. Längs des in Abb. 4 durch den eingezeichneten Maßstab gekennzeichneten Fibrillenbereiches ist die Orientierung der „Scheiben" für die Erkennung der kleinen Periode günstig, während außerhalb dieses Bereiches die große Periode deutlich wird.

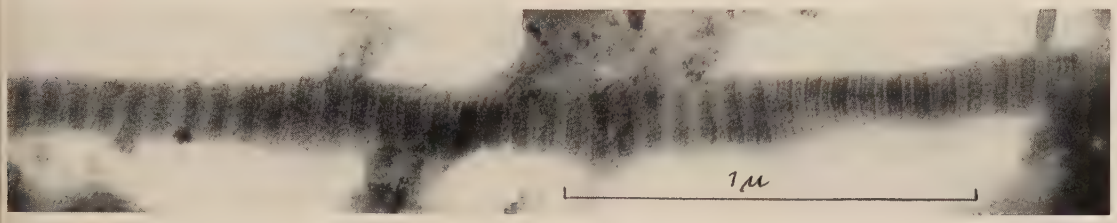
Besonders bemerkenswert ist die in den Aufnahmen der Abb. 5, 7 bis 9 sehr deutlich

[1]) Wir danken der Amcel Co., Inc. New York für die liebenswürdige Überlassung der Fortisanmuster.

[2]) *K. Hess, H. Mahl* u. *E. Gütter*, l. c. Seite 3.

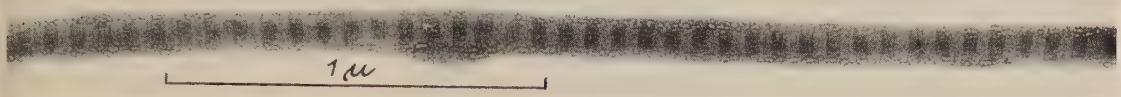
[3]) *K. Hess, H. Mahl* u. *E. Gütter*, l. c. Seite 4, Abb. 5.

[1]) *K. Hess, R. Steinmann, H. Kiessig* u. *J. Avisiers*, Kolloid-Z. **153**, 128, Seite 30, Abb. 3 (1957).



Ausschnitt Abb. 3 55000 : 1

Abb. 4. Fortisan formalisiert (0,8% CH_2O), jodiert (Jodgehalt der Ausgangsfaser 21,0%), aufgeschlagen ≈ 3% J. [Gü/57/116] V 55000; Ausschnitt aus Abb. 3



Gü/57/114 50000 : 1

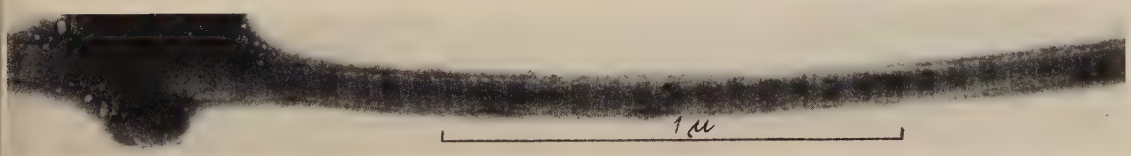
Abb. 5. Fortisan formalisiert (0,8% CH_2O), jodiert (Jodgehalt der Ausgangsfaser 21,0%), aufgeschlagen ≈ 3% J. [Gü/57/114] V 50000

Gü/57/115 50000 : 1

Abb. 6. Fortisan formalisiert (0,8% CH_2O), jodiert (Jodgehalt der Ausgangsfaser 21,0%), aufgeschlagen ≈ 3% J. [Gü/57/115] V 50000

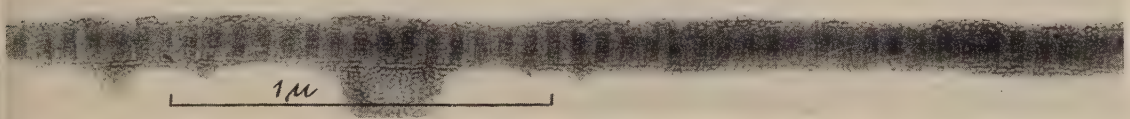
Gü/58/108 60000 : 1

Abb. 7. Fortisan formalisiert (0,8% CH_2O), jodiert (Jodgehalt der Ausgangsfaser 21,0%), aufgeschlagen ≈ 3% J. [Gü/57/108] V 60000



Gü/57/107 60000 : 1

Abb. 8. Fortisan formalisiert (0,8% CH_2O), jodiert (Jodgehalt der Ausgangsfaser 21,0%), aufgeschlagen ≈ 3% J. [Gü/57/107] V 60000



Gü/57/113 50000 : 1

Abb. 9. Fortisan formalisiert (0,8% CH_2O), jodiert (Jodgehalt der Ausgangsfaser 21,0%), aufgeschlagen ≈ 3% J. [Gü/57/113] V 50000

hervortretende Längsstruktur in jeweils einer dunklen Halbperiode, eine Erscheinung, die in den bisherigen EM-Aufnahmen von bejodeten Zellulosefasern nicht oder nur schwach angedeutet ist (vgl. die Fibrille einer Fasertracheide von Fichtenzellstoff [Modocord X] in Abb. 17, Seite 8 der vorangehenden Mitteilung[1])).

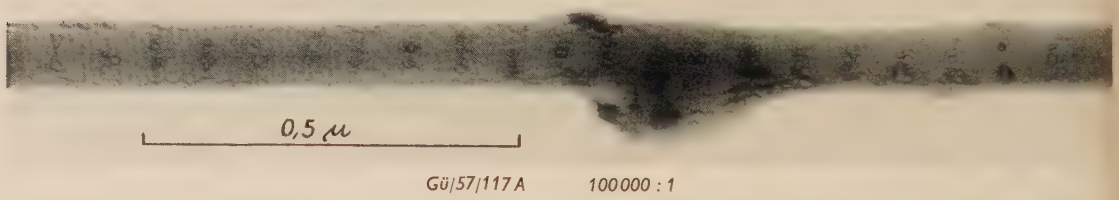


Abb. 10. Fortisan formalisiert (0,8% CH_2O), jodiert (Jodgehalt der Ausgangsfaser 21%), aufgeschlagen ≈ 3% J. [Gü/57/117 A bei stärkerer Objektbelastung] V 100000

In der mit stärkerer Objektbelastung durchgeführten Aufnahme der Abb. 10 ist zwar eine große Periode noch angedeutet; die blasenförmigen Merkmale lassen aber vermuten, daß das eingelagerte Jod im wesentlichen unter der Einwirkung des Elektronenbeschusses herausgedampft ist. Das bestätigt die frühere Anweisung, daß bei der Untersuchung von mit Jod kontrastierten Fasern möglichst geringe Objektbelastungen anzustreben sind.

tronenmikroskopisch darstellbaren Strukturen von Fasern verschiedener Provenienzen vermutet worden, daß die Bildung von Fasern aus linearpolymeren Kettenmolekülen sowohl künstlich bei der Fällung als auch im Verlauf des natürlichen Wachstums durch eine übermolekulare Ordnung geregelt wird, die durch das in Abb. 12 gegebene Schema charakterisiert ist. Die beschriebenen elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Fortisanfasern vertiefen die Gültigkeit des angenommenen Schemas für Zellulosefasern. Vergleicht man das Schema z. B. mit der EM-Aufnahme in Abb. 7, 8 oder 9, dann findet die in diesen Aufnahmen erkennbare Längsstruktur in jeweils einer großen Halbperiode eine verständliche Deutung durch die Annahme, daß diese Längsstruktur durch die Mizellarstränge hervorgerufen wird, deren

Abb. 11. Fortisan *nicht formalisiert*, jodiert (Jodgehalt der Ausgangsfaser 27,2%), aufgeschlagen ≈ 2—3% J. [Gü/58/031] V 50000

Die *ungehärteten* Fortisanfasern verhielten sich bei der Präparierung für die EM-Untersuchung recht ähnlich. Vor allem stand entgegen den früheren Erfahrungen[2]) die Ausbeute an Fibrillen mit gut ausgeprägten Perioden kaum der bei gehärteten Fasern nach. Die kleine Periode beträgt bei den ungehärteten Fasern ebenfalls 100–200 Å, die große scheint mit etwa 600–700 Å etwas kleiner als bei den gehärteten Fasern zu sein (Abb. 11).

Diskussion

In der vorangehenden Mitteilung war aufgrund der festgestellten Ähnlichkeit der elek-

Dicke dann bei Fortisan auf etwa 100 Å geschätzt werden kann. Abb. 10 bestätigt die früher aus anderen Gründen[1]) gefolgerte Annahme, daß auch in künstlichen Fäden Grundfibrillen vorgebildet sind. Damit ist aber die Frage noch nicht beantwortet, warum diese Grundfibrillen in Abb. 7, 8 und 9 nur über den Bereich jeweils der dunklen halben Großperiode zu erkennen sind. Ordnet man die dunklen Bereiche den Fasersegmenten zu, in die Jod eingedrungen ist, d. h. also den gitterungeordneten Bereichen, dann könnte eine Kontrastierung der Mizellarstränge bzw. der Grundfibrillen in den dunklen Abschnitten durch eine verstärkte Imprägnierung des Raumes zwischen diesen mit Jod verursacht sein.

[1]) *K. Hess, H. Mahl* u. *E. Gütter*, l. c.
[2]) *K. Hess, H. Mahl* u. *E. Gütter*, Kolloid-Z. **155**, 1 (1957), und zwar Seite 3.

[1]) *K. Hess, H. Mahl* u. *E. Gütter*, l. c., Seite 14.

Zur Frage der großen Perioden. Wenn auch aufgrund des gesamten Beobachtungsmaterials die Wahrscheinlichkeit groß ist, daß die kleineren Perioden durch die periodische

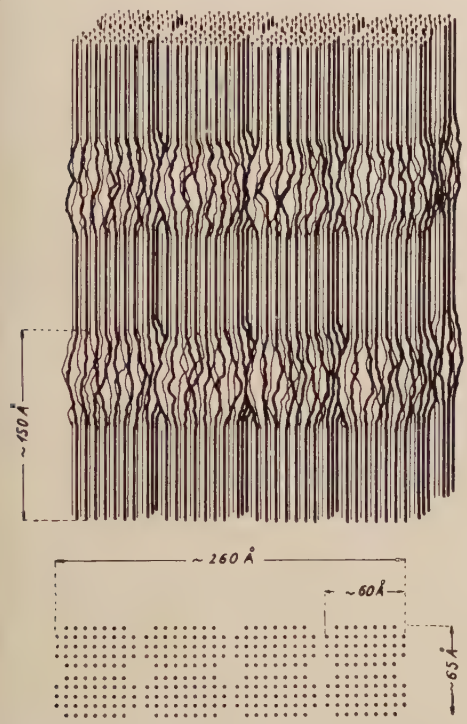


Abb. 12. Schematische Darstellung für die Struktur einer Elementarfibrille nach *Hess, Mahl* und *Gütter*

Wechselfolge der gittergeordneten und -ungeordneten Segmente verursacht ist, so bleibt bisher doch die Frage nach den großen Perioden (500–800 Å) ungeklärt. Da bei allen bisher untersuchten Fasertypen die großen Perioden neben den kleineren mit allen äußeren Merkmalen in ähnlicher Weise auftreten, haben diese Perioden zwar eine nicht zu unterschätzende diagnostische Bedeutung für einen Vergleich der Erscheinungen bei verschiedenen Faserarten, sie dürften aber das für die kleineren Perioden gegebene Strukturbild so lange in seiner Geschlossenheit noch beeinträchtigen, bis auch für diese eine verständliche Deutung gefunden worden ist. Wir möchten daher auf folgendes hinweisen.

Berücksichtigt man, daß die Größe der kleinen Perioden bei einzelnen Feinfibrillen schwankt (z. B. ± 50%, Streubreite von 100–200 Å), so könnte eine große Periode durch Zusammenlagern von zwei Arten von Feinfibrillen mit je einer verschiedenen Periodengröße zustandekommen, z. B. eine Fibrillenart mit $P = 100$ Å und eine zweite Fibrillenart mit $P = 140$ Å (große $P = 7 \times 100$ Å $= 700$ Å und 5×140 Å $= 700$ Å). Eine derartige Deutung für das Zustandekommen der großen Perioden müßte erwarten lassen, daß nur *zwei* Schichten verschieden periodischer Bänder überlagert werden. Bei der Überlagerung von anderen Periodenwerten, beispielsweise 120 Å und 180 Å (große $P = 6 \times 120$ Å $= 720$ Å und 4×180 Å $= 720$ Å) oder 160 Å und 200 Å (große $P = 5 \times 160$ Å $= 800$ Å und 4×200 Å $= 800$ Å) müßten sich andere Überlagerungsperioden ergeben, d. h. man müßte, falls man alle möglichen Überlagerungen von Feinperioden zwischen 100 und 200 Å zulassen würde, ebenfalls eine große Variationsbreite in der Überlagerungsperiode erwarten. Bei Fortisan liegt die beobachtete Variation zwischen 650 und 800 Å. Bei Kollagenfasern aber beobachtet man ziemlich konstant einen Wert für die große Periode von 640 Å.

Schwer verständlich wäre bei Zellulose aber, daß jeweils nur Bänder mit zwei verschiedenen Kleinperioden zusammentreten. Immerhin könnte man dann die Erscheinung, daß immer wieder in den Präparaten auch Fibrillen vorkommen, die keine Periode zeigen, dadurch erklären, daß *mehrere* verschieden periodische Schichten überlagert sind, wodurch der Effekt verschmiert oder vollkommen verschwindet. Wir möchten daher die Möglichkeit einer Erklärung der großen Periode durch Überlagerung durch verschieden große Kleinperioden nicht unerwähnt lassen.

Wir danken wieder Frau *O. König*, geb. *Schorsch*, in Firma Wolff & Co., Walsrode, (Wissenschaftliches Laboratorium) für ihre bewährte Hilfe bei der Durchführung der Formalisierung und Jodierung.

Zusammenfassung

Als weiteres Beispiel für die Darstellung der langen Überperioden in gefällten Zellulosefasern im Elektronenmikroskop wurde die hochorientierte und gut gittergeordnete Fortisanfaser herangezogen, die durch eine hohe Nachverstreckung von gefällten Zelluloseazetatfäden industriell hergestellt wird. Nach Einlagerung von Jod zeigen Fortisanfasern im Elektronenmikroskop eine kleine Periode von 100–200 Å und eine besonders gut ausgebildete große Periode mit einer Streubreite von 650–800 Å. Neben der Periode lassen die EM-Bilder eine auffallend gut ausgebildete Längsstruktur erkennen, die durch die Mizellarbänder begründet ist. Das früher angegebene Strukturmodell für Zellulosefasern wird hierdurch weitgehend bestätigt. Es wird die Möglichkeit für eine Erklärung der großen Periode durch Überlagerung von Mizellarbändern mit wechselnden Größen für die kleine Periode besprochen.

Aus dem chemischen Institut der Osaka-Universität, Nakanosima Osaka (Japan)

Die Untersuchung der Adsorptionskomplexe von Polymeren mit Netzmitteln (II)

Von Shuji Saito

Mit 16 Abbildungen in 18 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 21. April 1958)

Einleitung

Wie schon berichtet (1–3), ändern sich durch die Wechselwirkung zwischen nichtionischen polaren Kettenpolymeren (im weiteren einfach ‚Polymere') und anionischen Netzmitteln (Detergent, Waschmittel) die Eigenschaften sowohl der Polymeren wie der Netzmittel im Wasser. Z. B. variiert durch Zufügen des geeigneten Polymeren die Oberflächenspannung (4) und das Solubilisationsvermögen von Netzmittellösung (3) usw. merklich. Die Solubilisationserscheinungen wurden im vorangehenden Bericht an dem öllöslichen Farbstoff „Yellow OB" bei einer großen Zahl an Kombinationen von Polymeren und Netzmitteln untersucht. Um den Solubilisationsmechanismus noch deutlicher zu klären, haben wir die Solubilisation nun auch an einigen anderen öllöslichen Farbstoffen untersucht.

Die Wechselwirkung zwischen Polymeren und Netzmitteln sollte grundsätzlich auf die Wirkung zwischen monomerem Grundbaustein und Netzmittel zurückgeführt werden. Da aber ein Wechsel des Polymerisationsgrades der Polymeren oder der Länge der Alkylkette der Netzmittel für die Wechselwirkung verschiedenartige Erscheinungen hervorrufen kann, war es notwendig, die Wechselwirkung von Netzmitteln mit Polymeren noch als Funktion des Polymerisationsgrades, insbesondere auch mit den Monomeren, zu untersuchen.

Die Wechselwirkung zwischen Netzmitteln und heteropolaren Polymeren wie Polyakrylsäure (5, 6) oder Protein (7) wurde ebenfalls hinsichtlich Solubilisation untersucht.

Die allgemeinen Eigenschaften der amphiphilen Elektrolyten werden gewöhnlich als unabhängig von der elektrischen Ladungsnatur diskutiert (8). Dies gilt aber nicht in bezug auf die Wechselwirkung zwischen Polymeren und Netzmittelionen. Deshalb war es erwünscht, die Wechselwirkung zwischen niedermolekularen wasserlöslichen organischen Substanzen und Netzmittelionen zu untersuchen.

Außerdem wurde die Wechselwirkung zwischen Polymeren und nicht-ionischen Netzmittel betrachtet.

Versuchsmaterialien

1. Netzmittel.

Na-Dodecylsulfat (NDS), ein Produkt (Texapon L 100) der Deutschen Hydrierwerke GmbH (Düsseldorf). Na-Myristylsulfat (NMS), Na-Cetylsulfat (NCS): Diese Produkte der Firma Nikko Shokai (Tokio) wurden nach Ätherextraktion aus Wasser umkristallisiert.

Dodecyltrimethylammonium-Chlorid (DTC), Cetyltrimethylammonium-Chlorid (CTC), Stearyltrimethylammonium-Chlorid (STC), Dodecylamin-Hydrochlorid (DAC), Cetylamin-Hydrochlorid (CAC), Polyäthylenglykollauryläther (PEL). Diese Substanzen sind dieselben wie die früher gebrauchten (3).

2. Polymere.

N-Vinyl-2-Pyrrolidon. Polyvinylpyrrolidon (PVP): K 17 (Polymerisationsgrad (PG) ungefähr 120): Ein Produkt von den Badischen Anilin u. Soda-Fabriken, Ludwigshafen Rh., Deutschland. K 25 (PG: 250), K 60 (PG: 2000), K 90 (PG: 3000): Produkte der General Aniline and Film Corp. (USA). Die geringere Menge an PVP K 90 führte dazu, daß die vorliegenden Versuche hauptsächlich mit K 25 durchgeführt wurden).

Polyvinylmethyläther (PVM): Ein Produkt von der General Aniline and Film Corp. Polyvinylalkohol (PVA); Methylzellulose (MC), Polyäthylenglykol (PEG) (MG 9000), Polypropylenglykol (PPG) (MG 1200 und 2000).

Diese letzteren Substanzen sind dieselben wie die früher gebrauchten.

3. Farbstoffe

Yellow OB, Azobenzol, Dimethyl Yellow und Sudan III. Diese sind wasserunlösliche öllösliche Azofarbstoffe und wurden aus geeigneten Lösungsmitteln umkristallisiert.

Versuchsmethodik.

Die Versuchsmethoden sind dieselben wie früher schon beschrieben (3). Die maximale Solubilisationsmenge des Farbstoffes wurde mit der Methode des Absorptionsspektrums (9) gemessen. Sie gibt die gleichen Resultate wie die frühere Methode (3).

1. Wechselwirkung zwischen Polymeren und Alkylsulfat

A) Die Solubilisation der verschiedenen öllöslichen Farbstoffe in der polymer-haltigen NDS-Lösung.

Die Solubilisation von Yellow OB in NDS-Lösung nimmt im allgemeinen durch Zusatz von geeigneten Polymeren zu, wie im vorigen Berichte beschrieben (z. B. Abb. 1). Abb. 1–3 zeigen die Ergebnisse der Solubilisationsversuche der öllöslichen Farbstoffe, woraus

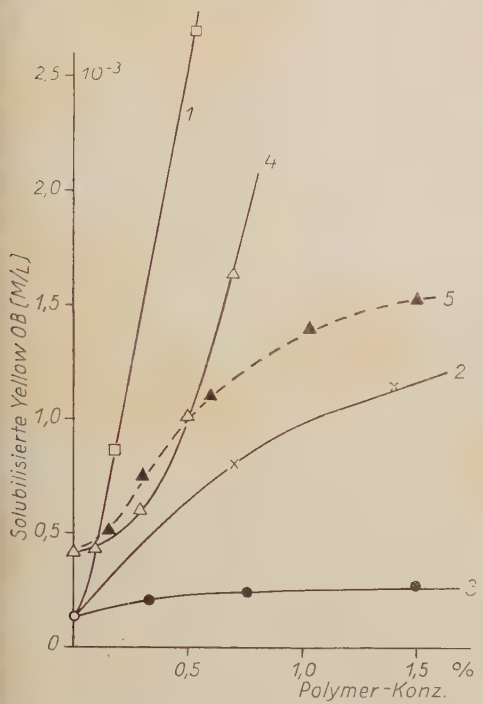


Abb. 1. Die Solubilisation von Yellow OB in NDS-Lösung unter Zusatz von Polymeren bei 30°C. 1. NDS 0,4%, PVP (K 90), 2. NDS 0,4%, PVM, 3. NDS 0,4%, PVA, 4. NDS 0,9%, PPG (MG 2000), 5. NDS 0,9%, PPG (MG 1200)

man erkennt, daß die Systeme PVP–NDS, PPG–NDS, PEG–NDS usw. für jeden Farbstoff größeres Solubilisationsvermögen als das Netzmittel allein besitzen. Das System PVA–NDS zeigt jedoch für Yellow OB nur geringe und für Azobenzol und Dimethyl

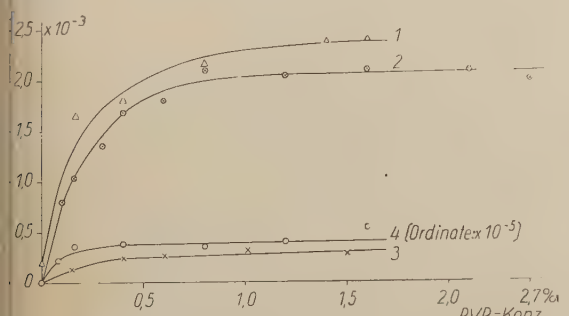


Abb. 2. Die Solubilisation von verschiedenen Farbstoffen in 0,2% NDS-Lösung unter Zusatz von PVP (K 25) bei 30°C. – 1. Azobenzol, 2. Yellow OB, 3. Dimethyl Yellow, 4. Sudan III (Ordinate × 10^{-5})

Yellow keine synergistische[1]) Wirkung zur Solubilisation (Abb. 3).

Die Wechselwirkung zwischen Polymeren und Netzmitteln (abgekürzt P-N) ist am einfachsten durch die Viskositätsänderung er-

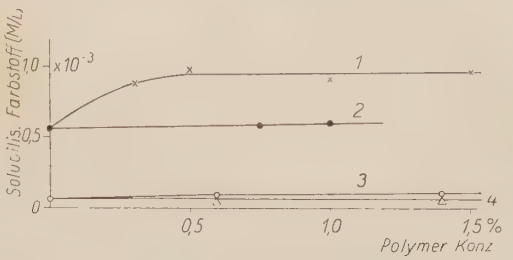


Abb. 3. Die Solubilisation von verschiedenen Farbstoffen in 0,3% NDS-Lösung unter Zusatz von Polymeren bei 30°C. – 1. PEG (MG 9000), Azobenzol, 2. PVA, Azobenzol, 3. MC, Dimethyl Yellow, 4. PVA, Dimethyl Yellow

kennbar (1, 2). Da sich die Viskosität der Polymerenlösung unter Zusatz von anionischem Netzmittel bei gesättigter Farbstoffsolubilisation nur wenig ändert (Abb. 4, Kurven *A*, *B*), folgt, daß die strukturelle Zusammensetzung derartiger P-N-Komplexe dadurch nicht wesentlich verändert wird.

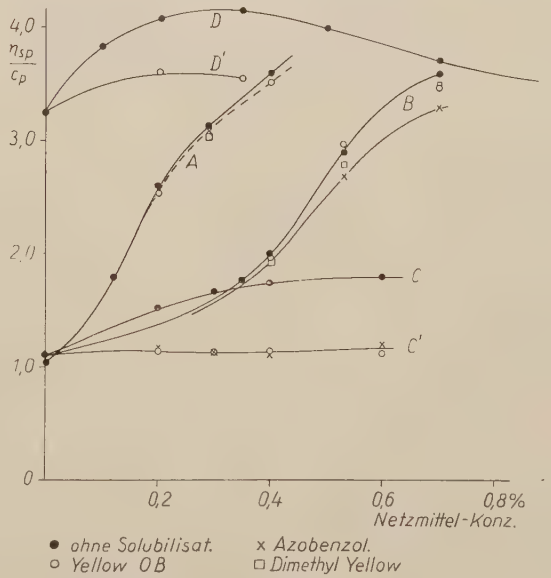


Abb. 4. Die reduzierte spezifische Viskosität von Polymeren unter Zusatz von Netzmittel und bei Farbstoffsolubilisation bis zur Sättigung bei 30°C. – Gruppe *A*: NDS–PVP (K 90, 0,17%), Gruppe *B*: NDS–PVA (0,3%), C, C′: STC–PVA (0,3%), *D*, *D′*: STC–MC (0,135%)

Im System PVP–NDS (Abb. 2) findet sich eine merkwürdige Solubilisation bei und

[1]) *M. E. L. McBain, E. Hutchinson*, Solubilisation. S. 107 (New York 1955).

unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration (CMC = 0,2%) [auch Abb. 2 in (3)]. Alle Solubilisationskurven in Abb. 2 erreichen die Sättigung bei ungefähr 1% PVP-Konzentration. Bei derart hohen Polymerenkonzentrationen werden die Netzmittel an die Polymeren unabhängig voneinander adsorbiert, woraus sich das maximale Solubilisationsvermögen dieses P-N-Komplexes bei gegebener NDS-Konzentration erkennen läßt.

Unterhalb der CMC des NDS erlöscht die Fluoreszenz von Rhodamin 6G (10), während durch Zusatz von geringem PVP oder anderen Polymeren (z. B. MC, PVA, PEG) wieder Fluoreszenz auftritt. Man kann somit verstehen, daß eine Art Mizelle von NDS auf dem Polymeren selbst unterhalb der CMC ausgebildet wird. Diese Mizellen sind aber nicht immer den gewöhnlichen Mizellen gleich.

Die synergistische Wirkung von Polymeren zur Solubilisation ist durch die Solubilisation in Form dieser P-N-Komplexe zu erklären (3), und das Solubilisationsvermögen ist verschieden für jedes Solubilisat (Farbstoff) (Abb. 2). Der Grad der Wirkung scheint also von der adsorbierten Menge an Netzmittel an das Polymere, dem Solubilisationsvermögen des Netzmittels für den Farbstoff und auch von der Affinität des Farbstoffs zum Polymeren usw. abzuhängen.

Aus Tab. 1 und Abb. 2 folgt, daß die synergistische Wirkung des Polymeren zur Farbstoffsolubilisation (Spalte 2) nichts zu tun hat mit der Reihenfolge nach dem Solubilisationsvermögen (R) des NDS für Farbstoff, seiner Löslichkeit in der wässerigen PVP-Lösung und seiner Löslichkeit in Hexan, d. h. in der Hauptkette des PVP, sondern hauptsächlich von der Löslichkeit in den Pyrrolidon-Ringen abhängt. Weil das Solubilisationsvermögen vom P-N-Komplex, besonders im Fall von PVP–NDS, weit größer als das der gewöhnlichen Netzmittel allein ist, könnte man schließen, daß bei der Solubilisation im PVP–NDS-Komplex nicht das Netzmittel, sondern die Pyrrolidon-Ringe von PVP hauptsächlich wirksam sind, also die Polymeren für eine synergistische Wirkung zur Solubilisation im allgemeinen eine starke strukturelle Affinität zum Solubilisat besitzen müssen: die Netzmittel möchten sich also dabei nur so verhalten, daß sie durch die Adsorption an das Polymere die Hydratation um das Laktam des Pyrrolidons herum aufheben und die Berührung des Solubilisates mit dem Polymeren erleichtern. Die geringe Löslichkeit von öllöslichen Farbstoffen in der wässerigen PVP-Lösung wird vielleicht auf die Behinderung der Hydratation an PVP zurückzuführen sein.

Diesen Solubilisationsmechanismus könnte

Tabelle 1

Farbstoff	maximale Solubilisation in 0,2% NDS PVP[1])-Lösung (Mol/l)	(R)	Löslichkeit der Farbstoffe in: aq. PVP*-Lösg. $\left(\frac{\text{Mol-Farbstoff}}{\text{Grundmol PVP}}\right)$	Hexan (Mol/l)	2-Pyrrolidon (Mol/l)
Yellow OB	2.1×10^{-2}	2.0×10^{-2}	0.8×10^{-4}	2×10^{-3}	> 1.4
Azobenzol	2.2×10^{-2}*)	9.4×10^{-2}*)	0.7×10^{-4}*)	93×10^{-3}	1.4
Dimethyl Yellow	0.3×10^{-2}	1.9×10^{-2}	0.7×10^{-4}	4×10^{-2}	0.3
Sudan III	4×10^{-2}	3×10^{-4}	unlöslich	6×10^{-4}	5×10^{-2}

[1]) PVP (K 25).
*) Die Löslichkeit im Wasser ($0{,}2 \times 10^{-3}$ Mol/l) ist vermindert. (Versuchstemperatur: 30°C.)

In Tab. 1 wurden bezüglich der Abb. 2 die maximale Solubilisationsmenge in 0,2% NDS-PVP-Lösung, des Solubilisationsvermögen (R) von verdünnten NDS-Lösungen ohne PVP für diese Farbstoffe (Mol Farbstoff/Mol miszellare NDS), die Löslichkeit der Farbstoffe in der verdünnten wässerigen PVP-Lösung (ungefähr 2%) ohne NSD (Mol Farbstoff/Grundmol PVP) und die Löslichkeit der Farbstoffe in Hexan und in 2-Pyrrolidon zusammengestellt. Diese beiden Lösungsmittel sind annäherungsweise als die beiden Bestandteile des PVP anzusehen.

man auch durch Zusatz von konzentrierter Natrium-Sulfatlösung bestätigen, weil Na_2SO_4 die Hydratation von PVP ändert. Die Löslichkeit von Yellow OB in verdünnter PVP-Lösung nimmt bei Zusatz von 10% Na_2SO_4 auf das Doppelte zu. Eine derartige Löslichkeitszunahme ist aber fast vernachlässigbar, wenn man sie mit der Solubilisationszunahme durch den P-N-Komplex vergleicht. Hieraus wird es verständlich, daß außer der Dehydratationswirkung das strukturelle Verhalten des Netzmittels als P-N-Komplex natürlicherweise für die Solubilisation eine un-

ntbehrliche Rolle spielt. In der Tat beträgt ie Löslichkeitszunahme von verdünnter VP-Lösung bei Zusatz von 4% Natrium enzolsulfonat, das kein Solubilisations- ermögen besitzt, nur 60%.

Die Gleichgewichtskonstante der Netz- itteladsorption an das Polymere oberhalb er CMC ist schwer zu bestimmen. Das leichgewicht verschiebt sich, besonders im all von PVP–NDS [Abb. 6 in (3)], stark zur dsorptionsseite oberhalb der CMC und ist st unabhängig von der Temperatur [Abb. 9 1 (3)], woraus anzunehmen ist, daß die ntropiezunahme des Systems dabei recht edeutend sein muß.

Durch Netzmitteladsorption erniedrigt sich ie Freiheit der Beweglichkeit des Gelösten, nd die Polymerisationskette entknäuelt ich. Unter diesen Bedingungen nimmt also ie Entropie des Systems ab. Um die Entropie- nderung des Systems bei Netzmitteladsorp- ion von negativ zu positiv umzukehren, muß ie Aufhebung der Hydratation des Poly- neren berücksichtigt werden.

Die Reaktionsentropie bei der Adsorption on substantiven Farbstoffanionen an was- erlöslichen Polymeren ist positiv (11), da- egen an wasserunlöslichen Polymeren Baumwolle) negativ (12). Daraus wird ahrscheinlich, daß das Freistellen von Hydratationswasser aus dem wasserlöslichen dsorbens hauptsächlich zur Entropieände- ung beiträgt.

Bei der Netzmitteladsorption an Baum- olle ist die Temperaturabhängigkeit da- egen nicht vernachlässigbar (13). Die Re- ktionsenthalpie beträgt ungefähr 800 cal/ ol. Bei der Adsorption an unsere wasserlös- chen Polymere kompensiert sich vielleicht ie Wärmeänderung der Dehydratation und er Netzmitteladsorption oder des Abbaues er Mizellen. Dieses Verhalten könnte auch ie obige Auffassung über den Solubilisations- echanismus des P-N-Komplexes stützen.

Aus diesen Überlegungen könnte man chließen, daß die Solubilisate vielleicht in ie geeigneten Stellen der P-N-Komplexe eständig eingeschlossen sind, welche aus de- ydratisierten Teilen des Polymeren, seiner auptkette und den adsorbierten Netz- itteln bestehen.

Wie schon berichtet, nimmt das Solubili- ationsvermögen (Mol. Yellow OB/Mol. mi- ellare NDS) vom PVP–NDS-Komplex mit unehmendem NDS/PVP ab (Abb. 8 und 10 n (3)], weil das Solubilisationsvermögen der P-N-Komplexe, wie oben erwähnt, durch die nmittelbare Berührung des Solubilisates mit dem Polymeren, aber nicht durch die Einschließung der Solubilisate in die übermäßigen Anhäufungen von Netzmittel an Polymeren, verursacht wird.

Bekanntlich nimmt die Solubilisation von öllöslichen Farbstoffen in Netzmittellösung durch die Solubilisation von wasserunlöslichen organischen Lösungsmitteln wie Hexan zu, doch die solubilisierte Menge des Farbstoffs ist niedriger als die theoretisch berechnete (14). Dies gilt auch in unserem Falle, weil die Oberfläche eines wasserlöslichen Polymeren nicht überall vollkommen hydrophil ist. Tatsächlich sind PVP oder PEG, welche stark synergistisch hinsichtlich Solubilisation wirken, für Wasser und viele andere polare organische Lösungsmittel amphipathisch, dagegen ist es PVA nicht, es bewirkt also gar keine oder nur geringe Solubilisation (Abb. 1 und 3). Die Adsorption von NDS an PVA ist auch geringer als an PVP [Abb. 6 in (3)]. Die Löslichkeit von Yellow OB in iso-Propylalkohol, welcher als das hypothetische Monomere von PVA betrachtet werden kann, ist ebenfalls geringer (0,08 Mol/l, vgl. Tab. 1) als in Pyrrolidon.

Im vorhergehenden Bericht haben wir auf die Ähnlichkeit des P-N-Komplexes mit der Polyseife (15) hingewiesen. Doch aus obigen Überlegungen folgt, daß eine derartige Auffassung nicht immer richtig ist.

B) Die Wechselwirkungen zwischen Polymeren und Homologen von Alkylsulfat.

Die Solubilisationskurven von NDS, NMS und NCS für Yellow OB bei 0,1% PVP-Zusatz sind in Abb. 5 wiedergegeben. Wie schon berichtet (3), erreicht die Netzmitteladsorp-

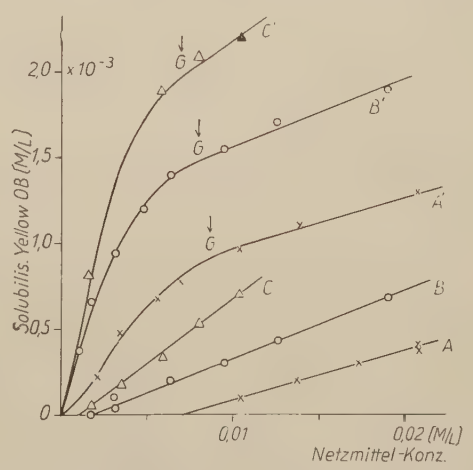


Abb. 5. Die Solubilisation von Yellow OB in Na-Alkylsulfatlösung unter Zusatz von 0,1% PVP (K 25) bei 38°C. – *A*: NDS, *A'*: NDS, PVP, *B*: NMS, *B'*: NMS, PVP, *C*: NCS, *C'*: NCS, PVP

tion an Polymeren die Sättigung eben bei der Netzmittelkonzentration (gekennzeichnet mit G auf den Kurven), von der an die Solubilisationskurve von P-N-Lösung linear und parallel zur Normalkurve (Kurve für Netzmittel allein) wird. Die solubilisierte Menge (S) von Yellow OB bei dieser Netzmittelkonzentration und 0,1% PVP wird in Tab. 2 in der zweiten Spalte, das Solubilisationsvermögen (R) jedes Netzmittels für Yellow OB in der dritten Spalte und das Verhältnis (S/R) beider Werte in der vierten Spalte dargestellt.

Tabelle 2

Alkylkette des Netzmittels	Solubilisationsmenge von Yellow OB in PVP-N-Lösung (S)	Solubilisationsvermögen des Netzmittels (R)	Die relative Solubilisationsmenge von P-N-Lösung (S/R)
C_{12}	$0{,}9 \times 10^{-3}$	$2{,}9 \times 10^{-2}$	$3{,}1 \times 10^{-2}$
C_{14}	$1{,}5 \times 10^{-3}$	$4{,}1 \times 10^{-2}$	$3{,}6 \times 10^{-2}$
C_{16}	$2{,}0 \times 10^{-3}$	$5{,}4 \times 10^{-2}$	$3{,}8 \times 10^{-2}$

(Versuchstemperatur: 38°C)

Aus dieser Tabelle und Abb. 5 ersieht man, daß für jedes Netzmittel die Netzmittelkonzentration beim Punkt G ungefähr dieselbe ist und daß, trotzdem die Werte S und CMC voneinander sehr verschieden sind, doch die relative Solubilisationsmenge (S/R) der P-N-Lösung bei gesättigter Netzmitteladsorption ungefähr konstant ist. Daraus könnte man schließen, daß eine Polymerenkette eine fast gleiche Zahl von Netzmittelmolekülen adsorbieren würde, unabhängig von der Länge der Alkylkette. Aber ohne Kenntnis über die absolute Adsorptionsmenge jedes Netzmittels am Polymeren ist eine quantitative Diskussion dieser Erscheinung schwierig. Die Adsorptionsmessung durch die Methode der Gleichgewichtsdialyse ist z. Z. im Gang.

C) Der Einfluß des Polymerisationsgrades von Polymeren auf die synergistische Wirkung zur Farbstoffsolubilisation in P-N-Lösung.

Die Solubilisation von Yellow OB im System PEG-NDS nimmt mit dem Molekulargewicht von PEG (MG 300–9000) zu [Abb. 19 in (3)]. Das Gleiche gilt annäherungsweise auch für PPG–NDS (Abb. 1). Zur Erklärung sei auf den Einfluß der endständigen —OH-Gruppe hingewiesen.

Die synergistische Wirkung des PVP zur Farbstoffsolubilisation erreicht ein Maximum bei geeignetem mittlerem Polymerisationsgrad (Abb. 6). Das Vinylpyrrolidon, welches annäherungsweise als das niedrigste Homologe von PVP anzusehen ist, zeigt bei niedrigen Konzentrationen nur schwache Wirkung. (Weil Vinylpyrrolidon im Wasser allmählich polymerisiert, nimmt die Solubilisationsmenge von Yellow OB mit der Zeit zu.)

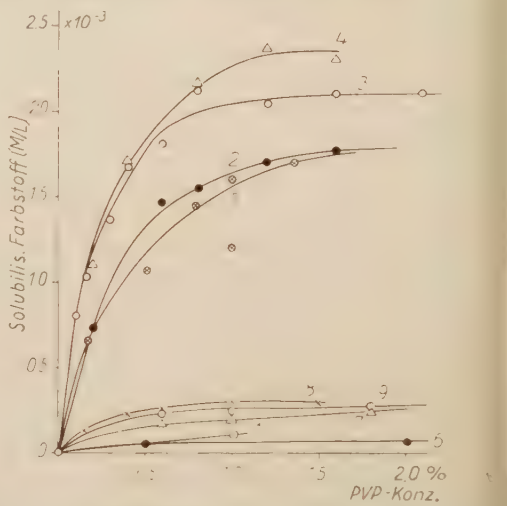


Abb. 6. Die Solubilisation von verschiedenen Farbstoffen in 0,2% NDS-Lösung unter Zusatz von PVP verschiedener Polymerisationsgrade bei 30°C. – Yellow OB: 1. Monomere, 2. K 17, 3. K 25, 4. K 60, 5. K 90 – Dimethyl Yellow: 6. Monomere, 7. K 17, 8. K 25, 9. K 60

Die durchschnittliche Löslichkeit von Yellow OB in verdünnter wässeriger PVP-Lösung (ungefähr 2%, ohne NDS) hängt, wie Tab. 3 wiedergab, vom Polymerisationsgrad ab.

Tabelle 3

	Mol Yellow OB / Grundmol PVP im Wasser
Vinylpyrrolidon	0
K 17	$0{,}5 \times 10^{-4}$
K 25	$0{,}8 \times 10^{-4}$
K 60	$0{,}9 \times 10^{-4}$
K 90	$1{,}3 \times 10^{-4}$

Die Ergebnisse von Abb. 6 werden also durch die Affinität von Yellow OB oder Dimethyl Yellow an PVP im Wasser nicht erklärt.

In den Systemen mit gleicher grundmolarer Konzentration und verschiedenen Polymerisationsgraden ist die Packung der Grundmolekeln um so gedrängter, je höher der Polymerisationsgrad. Wenn das Grundmolekül eine Affinität für Solut (Farbstoff) besitzt, so ist das Polymere von höherem Polymerisationsgrad besser geeignet für das Lösen von größerem Solubilisat wie Farb-

stoff. Das Verhalten sei schematisch in Abb. 7 angedeutet. Tab. 3 zeigt diese Bedeutung.

Zwar ist Adsorption von NDS an PVP, gemessen durch Gleichgewichtsdialyse, ungefähr gleich gefunden worden für K 60 wie für K 90 (16), aber bei noch niedrigeren

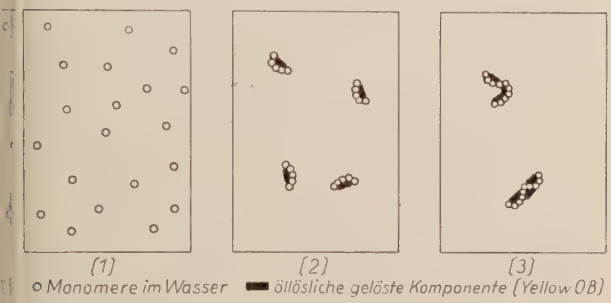


Abb. 7. Schematische Darstellung des Lösungszustandes des Farbstoffes Yellow OB in wässerigen PVP-Lösungen von verschiedenen Polymerisationsgraden bei gleicher grundmolarer Konzentration. – 1. Monomere, 2. Pentamere, 3. Dekamere

Polymerisationsgraden wird wahrscheinlich eine Polymerisationsgradabhängigkeit zu erwarten sein, so daß die Adsorption mit dem Polymerisationsgrad zunehmen würde. Die Solubilisationszunahme mit dem Polymerisationsgrad würde auf diesen beiden Effekten beruhen.

Bei den hohen Polymerisationsgraden verknäueln sich die Polymerenketten dichter, so daß eine Verteilung der adsorbierten Netzmittelmolekeln auf dem Inneren und Äußeren der Polymerenknäuel ungleichmäßig wird. Die Solubilisationsabnahme des Farbstoffes, selbst bei der gleichen Netzmitteladsorption, dürfte hierauf zurückzuführen sein, weil das Solubilisationsvermögen des P-N-Komplexes vom Bindungszustand des

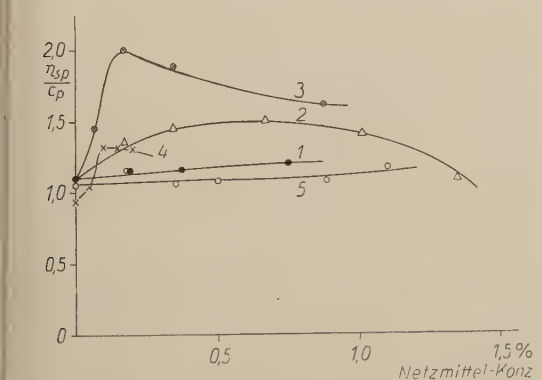


Abb. 8. Die reduzierte spezifische Viskosität von Polymeren unter Zusatz von kationischen Netzmitteln. PVA (0,165%): 1. DTC, 2. CTC, 3. STC bei 30°C. PVP (K 90, 0,17%): 4. CAC bei 45°C. 5. STC bei 30°C

Netzmittels an das Polymere abhängt [Abb. 8 und 10 in (3)].

2. Die Wechselwirkung zwischen Polymeren und kationischen Netzmitteln

Durch Zusatz von DTC ändert sich die Viskosität der Polymerenlösung wie PVP,

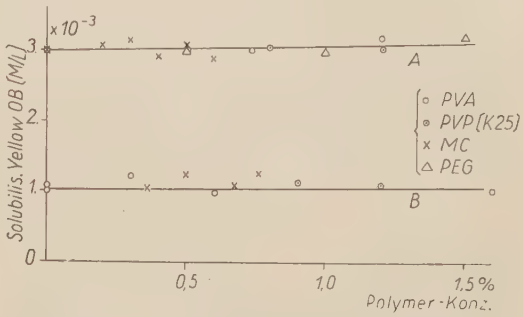


Abb. 9. Die Solubilisation von Yellow OB in kationischen Netzmittellösungen unter Zusatz von Polymeren. Gruppe *A*: STC 0,35% bei 30°C. Gruppe *B*: STC 0,1%, 0,1 N NaCl bei 34°C

PVA, MC kaum, auch gibt es dabei fast keine Adsorption (3). Doch wurde zwischen PVA und STC die viskosimetrische Wechselwirkung gefunden (Abb. 8). Da diesmal reines STC benutzt wurde und bei höherer Temperatur gemessen wurde, wurde kein Effekt der Erwärmung gefunden, wie früher berichtet (1).

Derartige viskosimetrische Wechselwirkung wurde auch bei anderen Systemen PVA–CTC, PVP–CAC, MC–STC festgestellt (Abb. 4 Kurve *D*, Abb. 8). Daraus kann man im allgemeinen schließen, daß bei kationischen Netzmitteln die gewöhnliche Mizellenbildungsfähigkeit, wie die des NDS, keine hinreichende Bedingung für die Wechselwirkung ist, die sich erst erkennen läßt von Kettenlängen ab C_{16}–C_{18}. Da die Viskositätszunahme im System PVA–STC verhältnismäßig gering im Vergleich mit PVA–NDS (Abb. 4 Kurve *B* und *C*) wird, ist auch vielleicht die Adsorption geringer. Aber nicht alle Polymeren sind mit STC adsorptionsfähig. Z. B. zeigt PVP mit STC keine viskosimetrische Wechselwirkung (Abb. 8).

Die Solubilisation öllöslicher Farbstoffe in diesen gegenseitig wechselwirkenden Systemen zeigt fast keine Änderung im Vergleich mit STC allein, auch bei Gegenwart von 0,1 M/l NaCl (Abb. 9).

Die Viskosität der Lösung PVA–STC oder MC–STC erniedrigt sich durch Farbstoffsolubilisation näherungsweise bis zum Wert ohne STC-Zusatz (Abb. 4 Kurve *C′ D′*). Dies

bedeutet, daß der Hauptteil der adsorbierten STC durch Farbstoffsolubilisation von den Polymeren abgezogen worden war, selbst beim Salzzusatz. Hierin liegt deutlich der grundsätzliche Unterschied von anionischen und kationischen Netzmitteln hinsichtlich der Wechselwirkung mit Polymeren.

3. Der Einfluß der elektrischen Ladungsnatur des Netzmittels auf die Wechselwirkung

Die Wechselwirkung der wasserlöslichen niedermolekularen Lösungsmittel sind bei anionischen und kationischen Netzmitteln

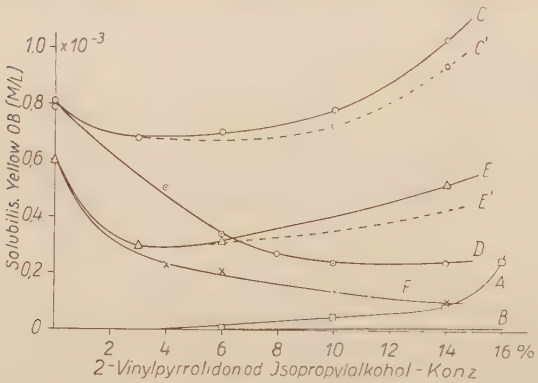


Abb. 10. Die Solubilisation von Yellow OB in kationischen Netzmittellösungen unter Zusatz von wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln bei 25°C. – *A*: Vinylpyrrolidon, ohne Netzmittel. *B*: Isopropylalkohol, ohne Netzmittel. *C*: STC (0,1%)-Vinylpyrrolidon. *C'*: *C–A*. – *D*: STC (0,1%)-Isopropylalkohol. *E*: DAC (0,3%)-Vinylpyrrolidon. *E'*: *E–A*. *F*: DAC (0,3%)-Isopropylalkohol

nicht immer gleich: z. B. nimmt das Solubilisationsvermögen von STC oder DAC durch Zusatz von Vinylpyrrolidon (1–10%) oder Alkohol ab (Abb. 10), anders als bei NDS oder Aerosol OT (Abb. 11). Da Vinylpyrrolidon im Wasser allmählich polymerisiert, wurde unser Versuch an anionischen Netzmitteln mit 2-Pyrrolidon statt Vinylpyrrolidon durchgeführt. Bei kationischen Netzmitteln ist eine solche Rücksicht kaum nötig, weil das System: verdünntes PVP und kationisches Netzmittel ein gleiches Solubilisationsvermögen zeigt wie das System: Netzmittel allein (Abb. 9). Aerosol OT wird an PVP adsorbiert, aber nicht an PVA (Abb. 3 und 7 in (3)]. Setzt man Isopropylalkohol, welcher als das hypothetische Monomere von PVA zu betrachten ist, oder Pyrrolidon in Aerosol OT-Lösung zu, so wird die Wechselwirkung für die Farbstoffsolubilisation bei Pyrrolidon deutlicher erkannt (Abb. 11). NDS wird an PVP und PVA adsorbiert [Abb. 6 in (3)], doch ist die Wechselwirkung mit ersterem weit stärker als mit letzterem in bezug auf Adsorptionsmenge sowie in bezug auf Solubilisation [Abb. 2 in (3)]. Der Solubilisationsversuch mit den Monomeren zeigt analoge Verhältnisse wie mit den Polymeren.

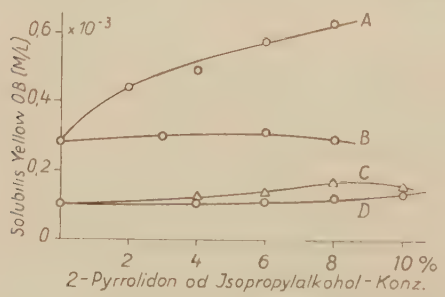


Abb. 11. Die Solubilisation von Yellow OB in anionischer Netzmittellösung unter Zusatz von wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln bei 25°C. – *A*: NDS (0,6%)-2-Pyrrolidon. *B*: NDS (0,6%)-Isopropylalkohol. *C*: Aerosol OT (0,45%)-2-Pyrrolidon. *D*: Aerosol OT (0,45%)-Isopropylalkohol. – Die beiden Lösungsmittel zeigen bis 10% wässeriger Lösung keine Löslichkeit für Yellow OB

Aus diesen Versuchen könnte man im allgemeinen schließen, daß die Wechselwirkung zwischen Polymeren und Netzmittel als eine Überlagerung der Wechselwirkung zwischen niedermolekularen Substanzen (Monomeren) und Netzmittel und des Effektes des Polymerisationsgrades zu verstehen ist.

Giles et al. haben die Wechselwirkung zwischen den niedermolekularen Substanzen in Lösung als einen Modellversuch von Wechselwirkung zwischen unlöslichen Polymeren und niedermolekularen Substanzen mit besonderer Berücksichtigung der Wasserstoffbrückenbildung untersucht (17).

Die Änderung des Solubilisationsvermögens durch Zufügen weniger wasserlöslicher organischer Lösungsmittel ist von der Änderung der CMC und der Mizellenstruktur abhängig. Weil sich die CMC im allgemeinen durch Zufügen von Alkoholen, unabhängig von der elektrischen Ladungsnatur des Netzmittels, erniedrigt (18), wird der Unterschied in der Farbstoffsolubilisation zwischen anionischen und kationischen Netzmitteln vielleicht auf die Änderung der Mizellenstruktur zurückzuführen sein.

Bekanntlich dringen die Alkoholmoleküle in die Palisadenschicht der Netzmittelmizelle ein (18). Mit anionischen Netzmitteln verlieren die Alkoholmoleküle hierbei ihr Hydratationswasser, und eine Komplexverbindung wird gebildet. Der Vorgang entspricht genau dem der Wechselwirkung zwischen anionischen Netzmitteln und Polymeren, wodurch sich die Löslichkeit von

Yellow OB in Netzmittellösung erhöht. Weil die Löslichkeit des Farbstoffes in Isopropylalkohol (0,08 M/l) größer ist als in Hexan (0,02 M/l), das Strukturanaloge des hypothetischen Mizelleninneren, wird die Zunahme des Solubilisationsvermögens in den Alkohol enthaltenden NDS-Mizellen verständlich. Dagegen dringen bei kationischen Netzmitteln die Alkoholmoleküle ohne Dehydratationsprozeß, d. h. mit dem Hydratwasser zusammen, in die Palisadenschicht der Mizellen ein, weshalb das Solubilisationsvermögen der kationischen Mizellen abnimmt, weil die hydratisierten Alkoholmoleküle (unterhalb wässeriger 10%iger Lösung) keine Löslichkeit für Yellow OB zeigen. Das Vorhandensein einiger Wassermolekel in Mizellen im Wasser ist übrigens spektroskopisch bestätigt (19).

Die Dinge liegen vielleicht ähnlich für Zusatz von Pyrrolidon.

Bei der Komplexbildung zwischen anionischen Netzmitteln und Monomeren oder niederen Alkoholen wirkt also hauptsächlich irgendeine polare Anziehungskraft, nur sehr schwach aber die apolare *van der Waals*sche Kraft. In der Wechselwirkung zwischen PVP und NDS nimmt die synergistische Wirkung zur Farbstoffsolubilisation durch Zusatz von einfachen Salzen zu (3), wohingegen bei Polymeren und kationischen Netzmitteln die Solubilisation selbst bei Salzzusatz kaum verändert wird (Abb. 9). Also fehlt dabei die polare Anziehungskraft und es wirkt nur die apolare *van der Waals*sche Kraft zwischen den apolaren Teilen von Polymeren und kationischen Netzmitteln mit ziemlich starker Hydrophobizität (z. B. CTC, STC). Die apolare Anziehungskraft allein ist also so schwach, daß durch Farbstoffsolubilisation sich die adsorbierten Netzmittel aus den Polymeren entfernen.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der PVA–STC-Lösung ist größer als die von PVA–NDS-Lösung (Abb. 12). Angenommen, daß die Adsorption von NDS an PVA fast temperaturunabhängig sei, wie bei dem System PVP–NDS [Abb. 9 in (3)], und bei gleichem η_{sp}/c_{PVA} die gleiche Menge von Netzmittelionen adsorbiert wird, wird die Desorption von STC aus PVA bei Temperatursteigerung beträchtlich. Daraus läßt sich auch folgern, daß die Adsorption von kationischen Netzmitteln an Polymeren labiler als die von anionischen ist.

Bei dem System PVM– oder PEG–DTC ist keine Veränderung in der Solubilisation zu bemerken, wohingegen bei PPG–DTC eine geringe Zunahme beobachtet wurde (Abb. 13), trotz der kürzeren Alkylkette dieses kationischen Netzmittels. Da PPG stärker oleophil

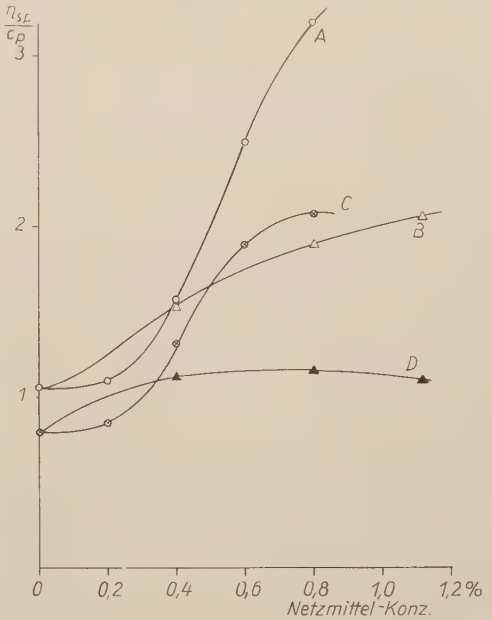


Abb. 12. Die reduzierte spezifische Viskosität von 0,39% PVA-Netzmittellösung. *A*: NDS bei 20°C. *B*: STC bei 20°C. *C*: NDS bei 50°C. *D*: STC bei 50°C

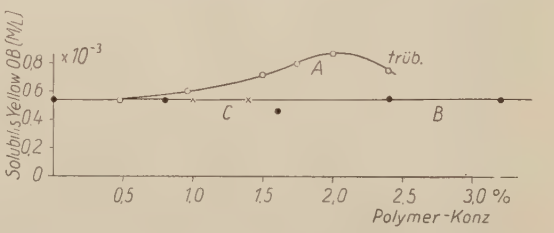


Abb. 13. Die Solubilisation von Yellow OB in 0,35% DTC-Lösung bei 20°C. *A*: PPG (MG 1200). *B*: PEG (MG 9000), *C*: PVM

ist als PEG und noch dazu PPG (MG 2000) in DTC solubilisiert (Abb. 16), kann es möglich sein, daß eine etwas stärkere apolare Anziehungskraft zwischen PPG und DTC einwirkt, wodurch sich PPG (MG 1200) synergistisch verhält, obgleich die Wirkung nicht so deutlich wie bei NDS ist.

Aus den vorhergehenden Berichten und der obigen Diskussion kann man zusammenfassend folgendermaßen schließen: Das einfachste anionische Netzmittel NDS ist an verschiedenen wasserlöslichen Polymeren im Wasser adsorptionsfähig und noch erhöht bei Salzzusatz, wohingegen das kationische Netzmittel ($R—NH_3^+$, $R—N(CH_3)_3^+$) gewöhnlich erst mit verhältnismäßig längerer Alkylkette ($R = C_{16} \sim C_{18}$) etwas adsorptionsfähig wird.

Andererseits zeigen das anionische Netzmittel NDS und das kationische Netzmittel (STC oder DAC) mit einigen wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln wie Äthylalkohol im Wasser unterschiedliche Verhältnisse an. Neben der apolaren *van der Waals*schen Kraft zwischen oleophilen Teilen von Polymeren und Netzmitteln trägt also die Wechselwirkung zwischen dem polaren Teil des NDS und der zugefügten organischen Substanzen besonders zur Adsorption bei im Vergleich zu kationischen Netzmitteln. Beide Arten der Anziehungskräfte scheinen miteinander die Komplexbildung zu erleichtern.

Nun tritt schließlich die Frage auf: Welcher Art ist denn die polare Anziehungskraft derartiger von der elektrischen Ladungsnatur abhängiger Komplexbildung? Wir brauchen uns mit der Wasserstoffbrückenbildung nicht besonders zu befassen, da im Wasser das starke elektrische Feld in der Nähe des Ions herrscht. Für den Beitrag der Ion-Dipolskraft zur Adsorption muß man die folgenden kompetitiven Wirkungen berücksichtigen: Sie wird im Wasser durch Salzzusatz herabgesetzt, und gleichzeitig wird auch die Desorption aus dem Adsorbens verhindert, weil der lösende Einfluß des Ions dadurch unterdrückt wird. Bei Zusatz eines einfachen Salzes überwiegt die kompetitive Adsorption von Wassermolekeln am Netzmittelion die Adsorption von Polymeren. Die Zunahme der Adsorption von NDS an PVP durch Salzzusatz wird vielleicht aus diesem Grund erklärt. Zur Erklärung der selektiven Adsorption von anionischen Netzmitteln handelt es sich also um den Einfluß der beiden Ionenteile der einfachen Netzmittel, z. B. NDS und DAC auf die Ion-Dipolkraft.

Bekanntlich ist die Hydratationsenergie des Anions größer als die des Kations vom gleichen Ionenradius und gleicher Ladung, und die Erklärung dafür ist durch die verschiedenartige Koordination der Wassermolekeln um das Ion begründet (20). Noch dazu wird die Adsorptionsfähigkeit der anionischen Netzmittel durch den sterischen Effekt der Orientierung des Dipols des Adsorbens beeinflußt, und weil der Entropieeffekt der Dehydratation von Polymeren bei der Komplexbildung als wichtig angesehen werden muß, wird die Ordnung-Unordnung der Hydratation um den Ionenteil des Netzmittels und des Polymeren sich auch als wesentlich erweisen. Für dieses Verhalten der einfachsten Elektrolyte ist unsere Kenntnis noch nicht ausreichend (21).

Dies sei nur eine vorläufige Diskussion. Weitere Untersuchungen über diesen Mechanismus werden mit anderen Methoden fortgesetzt. Für die Tatsache, daß die anionischen und kationischen Netzmittel mit gleicher Alkylkette sich nicht in gleicher Weise verhalten, besitzen wir noch keine befriedigende Erklärung (22).

Bei der Färbung der Baumwolle kommt es auf anionische substantive Farbstoffe, nicht auf kationische an (23, 24), womit unsere Problematik vielleicht gemeinsam sein würde.

4. Die Wechselwirkung zwischen Polyelektrolyt und Netzmittelionen

Das Vorhandensein des Adsorptionskomplexes von Polyakrylsäure mit NDS im Wasser wurde viskosimetrisch nachgewiesen (5). Bei der Farbstoffsolubilisation in dieses

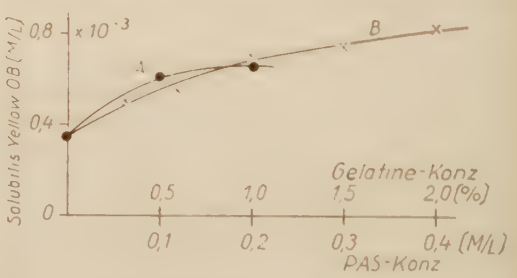


Abb. 14. Die Solubilisation von Yellow OB in 0,8% NDS und 0,1 N NaCl-Lösung unter Zusatz von PAS (*A*) oder Gelatine (*B*)

System verhält sich Polyakrylsäure wie PVP oder MC (Abb. 14). Der Versuch wurde in 0,1 m NaCl-Lösung durchgeführt, um den Einfluß der elektrischen Ladung des Polyelektrolyten auf Solubilisation zu beseitigen.

Gelatine wirkt für Farbstoffsolubilisation in NDS-Lösung wie Polyakrylsäure (Abb. 14). Die Komplexbilung zwischen Gelatine und NDS oberhalb des isoelektrischen Punktes ist schon bekannt (25). Nach *Dervichian* werden die nicht-ionischen Lipide wie Cholesterol in den Komplexen von Protein und Phospholipiden gelöst (26). Unser Versuch wird seine Annahme stützen.

Über die Wechselwirkung zwischen Polyakrylsäure und kationischen Netzmitteln wurde schon berichtet (6). Der Niederschlag von Polyakrylsäure-DTC-Komplex löst sich im Wasser bei übermäßigem Zusatz von DTC. Das Solubilisationsvermögen von DTC nimmt durch Zusatz von Polyakrylsäure ab (27). Derartige Komplexe sind also hinsichtlich der Beeinflussung der Solubilisation ganz verschieden von den gewöhnlichen nicht-ionischen Polymeren-anionischen-Netzmittel-

Komplexen. Die Diskussion darüber soll im folgenden Bericht veröffentlicht werden.

5. Die Wechselwirkung zwischen Polymeren und nicht-ionischen Netzmitteln

Die Wechselwirkung zwischen Polymeren und nicht-ionischen Netzmitteln läßt sich weder durch die einfache Viskositätsmessung (1) noch durch die Farbstoffsolubilisation [Abb. 4 in (3)] erkennen, weil die möglichen Komplexe nicht elektrisch geladen sind und

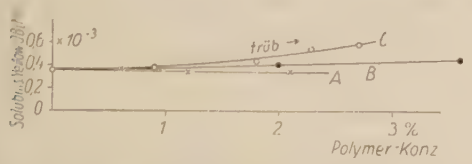


Abb. 15. Die Solubilisation von Yellow OB in 0,4% PEL-Lösung unter Zusatz von Polymeren. *A*: PVP (K 25), *B*: PEG (MG 9000), *C*: PPG (MG 1200)

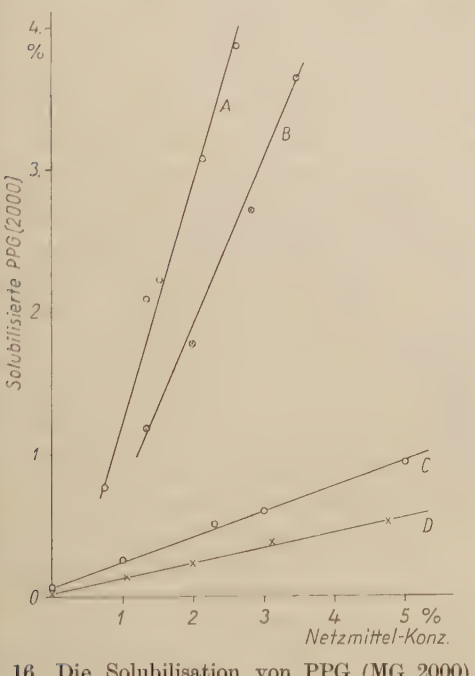


Abb. 16. Die Solubilisation von PPG (MG 2000) in Netzmittellösung. *A*: NDS bei 30°C. *B*: DTC bei 30°C. *C*: PEL bei 12°C. *D*: PEL bei 20°C. (Berichtigung: Die Ordinate der Abb. 20 im vorigen Bericht (3) soll heißen Mol/l statt Grundmol/l.)

sich etwa durch Farbstoffsolubilisation zersetzen würden wie die Komplexe zwischen PVA und STC (Abb. 4.) Z. B. zeigen PEG und PVP fast keine Wechselwirkung zur Farbstoffsolubilisation in der nicht-ionischen Netzmittel-PEL-Lösung (Abb. 15). Aber die durchsichtige Mischlösung von verdünnten PPG (MG 1200) und PEL wird durch Solubilisation von Yellow OB trüb. Diese Trübung verschwindet bei Abkühlung. Ohne Zweifel gibt es demnach irgendeine Wechselwirkung zwischen ihnen. Weil PPG (MG 2000) in PEL-Lösung solubilisiert wird (Abb. 16), müßte zwischen beiden eine gewisse Affinität vorhanden sein.

Herrn Prof. Dr. *N. Sata* sei an dieser Stelle für sein reges Interesse an der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

Zusammenfassung

1. Die Wechselwirkung zwischen nicht-ionischen Polymeren (abgekürzt einfach ‚Polymere') und anionischem Netzmittel im Wasser wurde mittels der Erscheinung der Solubilisation einiger öllöslicher Farbstoffe untersucht.

Die Solubilisation erfolgt durch Einschluß der Solubilisate in den Zwischenstellen, welche vom dehydratisierten Polymeren, seiner Hauptkette und den Netzmitteln gebildet sind.

2. Die synergistische Wirkung von Polymeren zur Solubilisation bei anionischen Netzmitteln ist vom Polymerisationsgrade abhängig. Der Mechanismus wurde diskutiert.

3. Die Wechselwirkung zwischen Polymeren und kationischen Netzmitteln tritt, obgleich schwach, erst dann auf, wenn die Alkylkette des Netzmittels ziemlich lang ist.

4. Der Unterschied zwischen anionischen und kationischen Netzmitteln in der Wechselwirkung mit Polymeren sowie mit niedermolekularen wasserlöslichen organischen Substanzen wurde diskutiert.

5. Die Wechselwirkung zwischen Polyelektrolyten und Netzmittelionen sowie zwischen Polymeren und nicht-ionischem Netzmittel wurde ebenfalls betrachtet.

Schrifttum

1) *Saito, S.*, Kolloid-Z. **133**, 12 (1953).
2) *Saito, S.*, ibid. **137**, 98 (1954).
3) *Saito, S.*, ibid. **154**, 19 (1957).
4) *Kishimoto, H., S. Saito* (unveröffentlicht).
5) *Saito, S.*, ibid. **137**, 93 (1954).
6) *Saito, S.*, ibid. **143**, 66 (1955).
7) *Klotz, I. M.*, in: The proteins (*H. Neurath* und *K. Bailey*). **1 b**, S. 727 (New York 1953).
8) *McBain, M. E. L., E. Hutchinson*, Solubilisation. S. 108 (New York 1955).
9) *Kolthoff, I. M., W. Stricks*, J. Phys. Colloid Chem. **52**, 915 (1948).
10) *Corrin, M. L., W. D. Harkins*, J. Chem. Phys. **14**, 641 (1946); J. Amer. Chem. Soc. **69**, 679 (1947).
11) *Scholtan, W.*, Makromol. Chem. **11**, 131 (1953).
12) *Urahata, T.*, J. Chem. Soc. Japan. (Ind. Chem. Sec.) **59**, 1171 (1956); **60**, 1468 (1957).
13) *Eyring, H., A. Fava*, J. Phys. Chem. **60**, 890 (1956).
14) *Green, A. A., J. W. McBain*, J. Phys. Colloid Chem. **51**, 286 (1947).
15) *Strauss, U. P., N. L. Gershfeld*, J. Phys. Chem. **60**, 577 (1956).
16) *Saito, S.*, unveröffentlicht.
17) *Margaret*, Miss, *M. Allingham, C. H. Giles, E. L. Neustätter*, Disc. Farad. Soc. **16**, 92 (1954). –*Arshid, F. M., C. H. Giles* and *S. K. Jain*, J. Chem. Soc. 1272 (1956).
18) *Corrin, M. L., W. D. Harkins*, J. Chem. Phys. **14**, 640 (1946). –*Herzfeld, S. H., M. L. Corrin, W. D. Harkins*, J. Phys. Colloid Chem. **54**, 271 (1950). –*Shinoda,*

K., J. Phys. Chem. **58**, 1136 (1954). –*Flockhart, B. D.*, J. Colloid Sci. **12**, 557 (1957).

19) *Sasaki, H., H. Okuyama, S. Saito*, Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 752 (1956).

20) *Verwey, E. J. W.*, Rec. Trav. Chim. **61**, 127 (1942), vgl. Chem. Abst. **37**, 5303 (1943).

21) *Gurney, R. W.*, Ionic Processes in Solutions. S. 248 (New York 1953).

22) *Klevens, H. B.*, Kolloid-Z. **128**, 61 (1952). J. Chim. Phys. **49**, 615 (1952). – *Winsor, P. A.*, Trans. Farad. Soc. **44**, 390 (1948). –*Hutchinson, E., L. Winslow*, Z. phys. Chem. Neue Folge **11**, 165 (1957).

23) *Vickerstaff, T.*, The Physical Chemistry of Dyeing. S. 167 (London 1954).

24) *Robinson, C.*, Disc. Farad. Soc. **16**, 125 (1954).

25) *Pankhurst, K. G. A.*, Research, Surface Chemistry. S. 109 (London 1949).

26) *Dervichian, D. G.*, Disc. Farad. Soc. **6**, 7 (1949).

27) *Sata, N., S. Saito*, Ann. Report Inst. Fibre Res. (Osaka Univ.) **10**, 44 (1957).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Preparation of Zirconium Jellies with a Pyridine Base

By Satya Prakash and Y. N. Chaturvedi

With 1 table

(Received November 16, 1957)

Preparation of thorium borate and ferric-succinate jellies have been described in previous communications by *Prakash* and coworkers (1, 2). This paper records our results on the preparation of hydrous zirconium-oxide jellies by using pyridine as base.

For the first time, *Prakash* and *Dhar* (3) reported the formation of *zirconiumhydroxide jelly* by metathetical reactions. Later on, *Prakash* (4) also gave the details of the formation of zirconium molybdate, borate and zirconium sulphosalicylic acid jellies. Preparation of hydrous zirconium jelly by coagulation methods (5) has also been reported by *Rosenheim* and *Hertzmann* (6), *Szilard* (7), *Sharma* and *Dhar* (8), *Robinson* and *Ayers* (9) and others.

Now we have been able to successfully prepare a jelly of *hydrous zirconium oxide* by using pyridine as base.

The jelly was prepared by adding varying volumes of a 5% pyridine solution to an approximately $2^1/_2\%$ zirconiumoxychloride solution (corresponding to 9.54 g. of ZrO_2 per litre). The total volume in each case was kept constant at 8 c.cs. by dilution with water. Contents of the test tubes were shaken gently to ensure homogeneous mixing. To begin with a uniformly transparent solution was first obtained which gradually became viscous and developed opalescence on standing. With suitable concentrations, of the constituents, firm and translucent jellies were formed. Some of the jellies thus obtained were hard, stable and uniform in texture, which underwent only a slight syneresis on long standing.

The observation has been recorded in table 1.

It was observed that the opalescence increased with the concentration of pyridine

Table 1

Volume of zirconium oxychloride solution (c.c.)	Pyridine solution (c.c.)	Water (c.c.)	pH	Remarks
5.0	0	3.0	1.5	No gelation.
5.0	0.6	2.4	1.75	No gelation.
4.6	0.7	2.7	2.8	Translucent, hard jelly in 70 mins.
4.8	0.7	2.5	2.1	Translucent, hard jelly in 10 hours.
5.0	0.7	2.3	2.05	Translucent, loose jelly in 72 hrs.
5.2	0.7	2.1	1.9	No gelation.
5.4	0.7	1.9	1.8	No gelation.
4.6	0.9	2.5	4.9	Translucent, hard jelly in 35 sec.
4.8	0.9	2.3	4.3	Translucent, hard jelly in 1 min 10 sec.
5.0	0.9	2.1	3.8	Translucent, hard jelly in 1 min. 30 sec.
5.2	0.9	1.9	2.7	Translucent, hard jelly in 3 min.
5.4	0.9	1.7	2.45	Translucent, hard jelly in 7 min.
4.6	1.0	2.4	5.1	Immediately set to a hard opaque jelly with marked syneresis.
4.8	1.0	2.2	4.82	Immediately set to a hard opaque jelly with syneresis.
5.0	1.0	2.0	4.65	Translucent, hard jelly in 10 sec. with syneresis.
5.2	1.0	1.8	4.5	Translucent, hard jelly in 1 min. 30 sec.
5.4	1.0	1.6	4.1	Translucent, hard jelly in 3 min.

and time; and ultimately the jellies became sufficiently hard and opaque, which underwent syneresis only after a short while. The jellies obtained were more transparent but less hard at lower concentrations of pyridine than those obtained at higher concentrations of base.

All these jellies have been obtained in the acid medium, and the hydrogen ion concentration of the mixtures furnishing a good hydrous zirconium oxide jelly ranges in the neighbourhood of 5.1. The p_H of zirconium hydroxide jellies obtained by the sodium acetate is also of the same range.

References

1) *Prakash* and *Mushran*, Nature **158**, 95 (1945).
2) *Prakash* and *Mushran*, Nature **163**, 878 (1949).
3) *Prakash* and *Dhar*, J. Indian Chem. Soc. **7**, 591 (1930); Z. anorg. Chem. **168**, 215 (1927).
4) *Prakash*, J. Indian Chem. Soc. **7**, 367 (1930); ibid. **10**, 281 (1933).
5) *Schalek* and *Szegvari*, Kolloid-Z. **33**, 326 (1923).
6) *Prakash* and *Dhar*, J. Indian Chem. Soc. **9**, 193 (1932). — *Prakash*, Kolloid-Z. **60**, 184 (1932).
6) *Rosenheim* and *Hertzmann*, Ber. **40**, 813 (1902).
7) *Szilard*, J. Chim. Phys. **5**, 488 (1907).
8) *Sharma* and *Dhar*, J. Indian Chem. Soc. **9**, 455 (1932).
9) *Robinson* and *Ayers*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2288 (1933).

From the Chemical Laboratories, Allahabad University, Allahabad (India)

Gelation and Conductometric and Potentiometric Studies During the Formation of Aluminium Succinate

By S. K. Bose and S. P. Mushran

With 4 figures and 1 table

(Received September 27, 1957)

In publications from these laboratories (1, 2, 3) was shown, that there is no evidence of intermediate formation of any complex in the system involving hydrolysis of heavy metallic salts.

We observed that a precipitation is caused when aluminium chloride and sodium succinate are interacted, and at suitable concentrations stable and transparent gels are formed. Preliminary experiments show that higher concentrations produce gels which are hazy or might even produce a precipitate and, at lower concentrations, the gel is not stiff enough to give its characteristics to the precipitate.

Experimental

Table 1 shows the formation of aluminium succinate gel at chosen concentrations of the reactants.

It is seen that there is an optimum region of gel formation a little before the equivalent amount of sodium succinate is added.

The conductometric and potentiometric measurements of such interacting mixtures are followed at different dilutions.

Solutions of aluminium chloride and of sodium succinate of desired strengths are prepared by diluting the stock solutions. Fixed quantity of aluminium chloride solution is taken in one set of 12 test tubes. In another set, varying quantities of sodium succinate solution are taken and requisite amount of distilled water is added so as to render the total volume constant in all test tubes. Before mixing the corresponding reactants thorougly, all tubes, were well thermostatised. Conductivity and p_H are measured one hour after mixing.

Table 1

Total Vol. = 8.0 ml, M/4.5 $AlCl_3$ = 2.5 ml.
Temp. = 32 ± 0.1 °C

3 M/20 Na-Succ. in ml.	Gelling time in mins.	Remarks.
4.3	115.0	Transparent gel
4.4	80.0	,, ,,
4.5	55.0	,, ,,
4.6	40.0	,, ,,
4.7	25.0	,, ,,
4.8	15.0	Gel with fine texture
4.9	9.0	,, ,, ,, ,,
5.0	5.75	,, ,, ,, ,,
5.1 to 5.5	Immediate setting	Slightly turbid gel
5.6	—	Precipitate

2.5 ml. of M/4.5 $AlCl_3$ = 5.5 ml. of 3 M/20 Na-Succ.

The gels are acidic in nature, as they are obtained before the equivalent points of the reactants are reached. The gelation starts practically in the region where the conductivity goes up linear (fig. 1–4).

Discussion

The precipitation of aluminium succinate by the interaction between solutions of aluminium chloride and of sodium succinate

Fig. 1. Spec. Conduction versus concentration of Na-Succinate

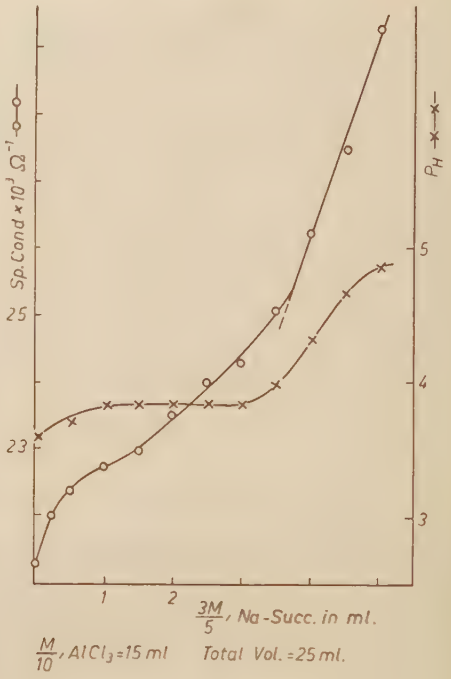


Fig. 2. See figure one

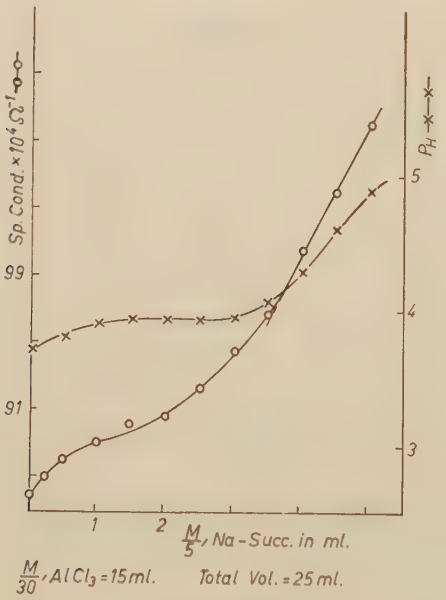


Fig. 3. See figure one

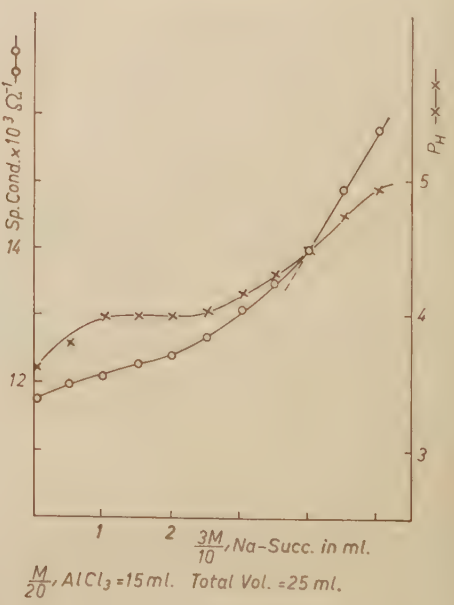


Fig. 4. See figure one

may be represented by

$$2\,AlCl_3 + 3\,Na_2C_4H_4O_4 = Al_2(C_4H_4O_4)_3 + 6\,NaCl.$$

Gradual addition of sodium succinate to aluminium chloride increases the conductivity in the very beginning. This is followed by a curvilinear rise up to the equivalent point where a break occurs and the conductance rapidly rises.

Aluminium chloride is slightly acidic as it hydrolyses according to

$$Al^{3+} + 3\,H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3\,H^+.$$

It is evident, therefore, that in the initial stage this free acid will interact with the succinate solution, and thus sodium ions also replace the less conducting aluminium ions in the system. Hydrolysis of aluminium

chloride being very feeble, the latter reaction will be much more predominent with the result that a rise in the conductance is perceivable from the very beginning. Afterwards, when the formation of aluminium succinate is in abundance, the adsorption of decreasing amount of hydroxonium ions produced in the hydrolysis of free aluminium chloride becomes significant and so the conductance follows a curvilinear path. Unlike the case of ferric succinate (4), no sharp minimum near the equivalent point is noticeable due to the smaller hydrolysis of aluminium chloride.

The changes in the hydrogen ion concentration (p_H), reveals that initially there is a decrease in concentration over a small range followed by a regular decrease up to the equivalent point where the inflexion occurs. The initial stage evidently corresponds to the rapid removal of the hydroxonium ions by the free alkali present in the sodium succinate solution, and the subsequent variations are due to the addition of sodium succinate which may be explained by the same point of view as has been advanced for such measurements in the formation of ferric succinate (4).

Summary

The addition of sodium succinate solution to aluminium chloride solution produces a gel at a suitable concentration, where aluminium chloride remains in excess. The gradual addition of sodium succinate up to the equivalent point of the reactants has been studied to find the nature of the precipitate that separates out.

It has been shown that the precipitate consists mainly of aluminium succinate contaminated with a little of hydrous oxide and there is very little chance of formation of any soluble complex ions.

Zusammenfassung

Zufügen von Natriumsuccinatlösung zu Aluminiumchloridlösung erzeugt bei geeigneter Konzentration ein Gel, wobei Aluminiumchlorid im Überfluß verbleibt. Die graduelle Zufügung von Natriumsuccinat bis zum Äquivalenzpunkt der reagierenden Stoffe wurde untersucht, um die Natur der gefällten Substanz, die sich abscheidet, herauszufinden.

Das Fällprodukt besteht in der Hauptsache aus Aluminiumsuccinat verunreinigt mit etwas Hydroxyd, und es besteht sehr wenig Wahrscheinlichkeit für die Bildung irgend eines Komplexions.

References

1) *Ghosh* and associates, Kolloid-Z. **153**, 39, 166, 168 (1957).
2) *Gupta* and *Ghosh*, Kolloid-Z. **135**, 43 (1954).
3) *Tewari*, Thesis, Allahabad University (1952).
4) *Bose* and *Mushran*, Kolloid-Z. **154**, 141 (1957).

From the Chemical Laboratories, Allahabad University, Allahabad (India)

Heat of Activation During Gel Formation

By S. K. Bose, S. P. Mushran and S. Ghosh

With 2 figures and 2 tables

(Received September 27, 1957)

Applying similar ideas in our experimental results we have calculated the heat of activation in the gelation of ferric and aluminium succinates (cf. fig. 1 and 2). The values obtained are shown in table 1. The gels are obtained by the metathetical processes. The gelling time is noted with fixed amounts of metal chlorides and varying amounts of sodium succinate at three temperatures.

The gelation of various sols have been found to be effected by change in temperature (1, 2, 3). *Smoluchowski* (4) for the first time conceived the idea of applying the concept of chemical reaction to the case of the coagulation of colloidal systems. The situation being similar to the collision theory of reaction rates with its frequency factor. *Hurd* (3) has similarly calculated the heat of activation, a value analogous to *Arrhenius* heat of activation for a homogenous chemical reaction. He utilized the reaction:

$$K/t = Ze^{-E/RT} \qquad [1]$$

and calculated the activation energy by plotting log t against $1/T$. The symbols bearing the usual meanings.

Table 1

Sod.-succ. in ml.	Activation Energy for Fe-Succ. gels in cals.	Sod.-succ. in ml.	Activation Energy for Al-Succ. gels in cals.
1.0	5,527	3.5	18,424
1.1	7,830	3.7	21,648
1.2	10,593	3.9	22,569
1.3	13,818	4.1	23,490
1.4	15,660	4.3	24,411

It is observed that the heat of activation for the gelation decreases with the increasing amount of metal chlorides left free in the system, but the rate of gelation is decreased. Similar results for the heat of activation have also been obtained from the observations of *Prakash* (5) for the gelation of phosphate

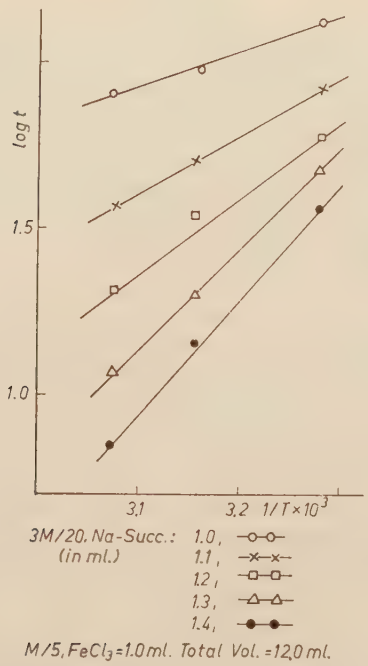


Fig. 1. log time versus $1/T$

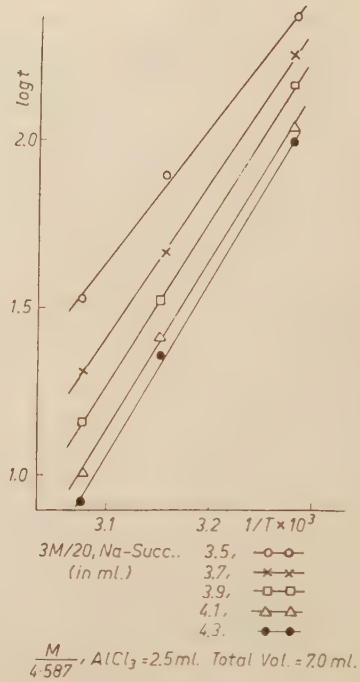


Fig. 2. log time versus $1/T$

and molybdate of thorium. The calculated activation energies are shown in table 2.

Table 2

KH_2PO_4 in ml	Activation Energy for Th-Phosphate gels, in cals.	K_2MoO_4 in ml.	Activation Energy for Th-Molybdate gels, in cals.
0.9	8,290	1.1	9,672
1.0	9,212	1.2	10,593
1.1	10,133	1.3	11,975

In all these cases the variations of the activiation energies are very marked.

Discussion

In many cases of chemical reactions, however, the observed rates are less than those calculated from the above equation [1]. To account for such discrepancies the relation is modified to the form:

$$dx/dt = PZe^{-E/RT} \qquad [2]$$

where P is less than unity and it is assumed that the collision of the molecules should take place along a certain axis for their chemical union. The value of P has been found to be as small as 10^{-9} in several reactions, inspite of the fact that the value of E is not abnormally high.

According to the concept of the theory of absolute reaction rates, we have formulated

$$dx/dt = \frac{kT}{h} e^{\Delta S/R} \cdot e^{-E/RT} \qquad [3]$$

where k and h are the *Boltzmann*'s and *Planck*'s constants respectively and E and ΔS represent the difference in heat content and in entropy respectively between the activated complex and the reactants in the usual manner.

In other words, the entropy change in the formation of the transitory complex guides the rate. It should be stated that for the reactions in solutions the value of PZ remarkably decreases when the reaction takes place between similarly charged ions and similarly there is a decrease in the value of entropy.

In view of the above knowledge of the interaction between ions we may conclude that the value of P is likely to be very small when electrically charged colloidal particles approach one another and it is likely that an intermediary state is formed before the actual gelation starts. Because of the high electric charge of the colloid particles there is also a likelihood of a breakdown to the original state. If we conceive that when, say, ferric chloride and sodium succinate interact we first get the colloidal ferric succinate bearing positive charge by the adsorption of ferric and hydroxonium ions, we have to conclude that the electric charge on the colloid particles will be more with larger amounts of ferric chloride present in excess. This explains for the very small values of

P which necessarily affect the gelation rate. The value of activation energy E though found to be small, the rate is slow because the approach of the colloidal particles only along a particular axis may lead to their aggregation or structural formation. Undoubtedly, the electric charge on the colloidal surface is due to statistical distribution of adsorbed ions and it is only at the spots least covered by the ions providing electric charge to the colloid particles that the repulsion will be the least. It will be along this axis alone that the colloidal particles will be least repelled and the gelation will occur.

We are now to obtain a physical picture for the lower values of the activation energy. The tendency of the free energy on the surface is to decrease leading to the attraction between the particles and their subsequent growth. If the particles are small, their surface area, consequently the free surface energy, is large, i. e., they possess greater tendency for aggregation which is either counter-balanced or opposed by their electric charges. After the aggregation, however, the surface area decreases leading to a decrease in the free surface energy. It is for this reason that smaller colloidal particles need not require large amount of energy of activation to lead to their aggregation. In other words, the larger colloidal units with lesser free surface energy will require larger activation energy for their aggregation. Hence, sodium succinate is added to ferric chloride solution to near about the equivalent amount, the insoluble substance has lesser amount of peptising agent (the ferric ions) and has grown sufficiently big which requires larger activation energy for their gelation.

Summary

The activation energies have been determined during the gel formation obtained by metathetical processes. They are found to vary widely depending upon the charge and size of the particles. It is said that due to the residual electric charge on the colloidal particles the value of P is effected leading to an increase or decrease in the rate of gel formation, whilst the heat of activation is associated with the size of the colloidal units undergoing gelation.

Zusammenfassung

Die Aktivierungsenergie bei der Gel-Bildung für metathetische Prozesse wurden bestimmt. Es wurde gefunden, daß sie in weitem Maße von der Ladung und Größe der Teilchen abhängt. Gemäß der restlichen elektrischen Ladung an den Kolloid-Partikeln wird der Wert von P, dem vorexponentiellen Faktor, beeinflußt, was zu einer Zunahme oder Abnahme der Geschwindigkeit der Gel-Bildung führt. Die Aktivierungswärme dagegen hängt mit der Größe der Kolloideinheiten zusammen, die gelieren.

References

1) *Maschke*, Ann. Physik **222**, 90 (1872).
2) *Szegvari* and *Schalek*, Kolloid-Z. **32**, 318 (1923).
3) *Hurd*, J. Phys. Chem. **36**, 604 (1932); and subsequent papers.
4) *Smoluchowski*, Physik. Z. **17**, 585 (1916); Z. Physik Chem. **92**, 129 (1917).
5) *Prakash*, J. Indian Chem. Soc. **9**, 193 (1932).
6) Cf. *Frost* and *Pearson*, Kinetics and Mechanism, pp. 132 (New York 1953).

Aus dem Laboratorium für Kolloidchemie des Chemischen Instituts der Rumänischen Akademie, Bukarest (Rumänien)

Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme Seifen-Kresol-Wasser

VIII. Oberflächenspannung der kresolierten Seifenlösungen

Von E. Angelescu und Y. Davidescu

Mit 3 Abbildungen und 8 Tabellen

(Eingegangen am 5. März 1958)

In Anbetracht der Tatsache, daß die Seifensole als Forschungsmaterial für die Untersuchung der Kolloideigenschaften, in Abhängigkeit von der Änderung der Mizellgröße, besonders geeignet erscheinen, ohne daß dadurch die chemische Struktur des die kolloiden Partikel bildenden Moleküls geändert wird, haben wir die von uns allein oder zusammen mit verschiedenen Mitarbeitern eingeleiteten Forschungen (1–4) fortgeführt.

Die durch die Gegenwart des Kresols (1) erreichte Variation des Dispersionsgrades der Seifensole wurde durch das Studium der Viskosität der Seifen in Gegenwart von Kresolen (2), ebenso in Gegenwart von Kresolen und Elektrolyten (3), sowie durch das Studium der elektrischen Leitfähigkeit dieser Systeme (4) untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse beweisen, daß der Kresolzusatz eine Änderung des Dispersionsgrades bei gleichzeitiger Innehaltung der Detergentkonzen-

tration und der Temperatur gestattet; dieses Verhalten beruht auf gleichzeitiger innerer und äußerer Solvatisierung der Mizellen, d. h. auf Orientierung der Kresoldipole im elektrischen Feld der kolloiden Ionen.

Bisher sind keine unmittelbaren Verfahren für die Bestimmung der Mizellenstruktur gefunden worden. Da die mizellaren Assoziationen der lyophilen Kolloide sich von der Lösung nicht trennen lassen, weil hierdurch Gleichgewichtsverschiebungen entstehen, welche die Assoziation verändern könnten, sind wir von der Annahme ausgegangen, daß die Untersuchung der Oberflächenschicht Andeutungen über die Struktur und Zusammensetzung der Mizellen geben könnte. Durch eine planmäßige Einwirkung auf die Mizellenassoziation, sei es durch den Zusatz von geeigneten Komponenten, sei es durch Änderung der Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse, kann man aber mittelbar, durch die Änderung der Kapillaraktivität, die auf die Mizellenstruktur ausgeübte Wirkung ableiten.

Das vorliegende Studium beruht auf der Annahme, daß die mizellaren Strukturen, vom energetischen Standpunkt aus, denjenigen der Zwischenflächen-Adsorptionsschichten ähneln; bei den letztgenannten wird zweidimensionale Mizellenbildung angenommen.

Die Oberflächenspannung, welche Charakteristiken der freien Energie besitzt, gestattet Schlußfolgerungen in Bezug auf die Anreicherung der tensio-aktiven Substanz in der Oberflächenschicht, sowie in bezug auf die Orientierung in der Zwischenschicht und die Solvatisierung der betreffenden Substanz. Da jedoch die Oberflächenspannung, unter gegebenen Bedingungen, eine Konstante des betreffenden Systems ist, ist zu erwarten, daß die ermittelten Resultate aufschlußreich auch in Bezug auf die Mizellstruktur sein werden.

Es ist sicher, daß im Falle von Assoziationskolloiden jeder Faktor, der die Mizellenassoziation, somit deren Struktur, beeinflussen kann, auch in ähnlichem Sinne das Verhalten der Oberflächenstruktur bestimmen wird; die maximalen und minimalen Werte der Oberflächenspannung werden auch bestimmten Veränderungen der Oberflächenstruktur sowie Änderungen der Mizellenassoziationen entsprechen.

I. Wässerige Lösungen von reinen Seifen

Um vergleichsweise nähere Angaben bezüglich der Solvatisierung und der Dispersion der Mizellen in Anwesenheit von Kresol erhalten zu können, wurde im voraus die Variation der Oberflächenspannung von wässerigen Lösungen reiner Seifen untersucht.

Die veränderlichen Parameter waren: die Temperatur, die Konzentration, das kapillaraktive Ion und das Kation. Die verwendeten Substanzen waren Produkte von der Firma de Haën p. a.; es wurde bidestilliertes Wasser verwendet.

Die Bestimmung der Oberflächenspannung wurde nach der stalagmometrischen Methode vorgenommen für Lösungen, die mit einer Genauigkeit von ± 0,1 °C thermostatiert wurden; als Kalkulationsbasis wurde die Oberflächenspannung des Wassers mit einem Wert von 72.800 dyn. cm^{-1} bei 20 °C angenommen. Die Toleranz der Bestimmungen bewegt sich zwischen ± 0,3%.

Versuchsergebnisse und Diskussion

Die Versuchsergebnisse sind in der Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Oberflächenspannung der reinen Seifenlösungen

Seife	Konz.	Oberflächenspannung dyn/cm^{-1} 60 °C	50 °C	40 °C
Na-Stearat	0,10 n	25,1	25,7	
	0,15 n	27,0	26,6	
	0,20 n	27,4	27,1	
K-Stearat	0,10 n	23,2	26,6	
	0,20 n	24,2	26,4	
Na-Palmitat	0,10 n	30,1	29,2	28,2
	0,15 n	30,1	29,2	28,6
	0,20 n	31,0	30,2	30,2
K-Palmitat	0,10 n	28,4	28,1	
	0,20 n	28,7	28,7	
Na-Oleat	0,20 n	26,5	26,4	26,5

Es wurde festgestellt, daß die Oberflächenspannung von reinen Seifenlösungen im Konzentrationsintervall 0,1 n und 0,2 n mit der Konzentration steigt, und daß die Steigerung in manchen Fällen bis 2 dyn. cm^{-1} beträgt; es handelt sich um die gleiche Region, typisch für die Dispersions- und Solvatisierungserscheinungen, die in den eingangs erwähnten, früheren Arbeiten erforscht wurde.

Auf die Hypothese von *Walker* (5) über den Einfluß der Anzahl der kolloiden Partikel auf die Kapillaraktivität gestützt, nehmen wir an, daß die Ursache dieses Ansteigens der Oberflächenspannung in der Verringerung der Mizellenzahl liegt. Die Folgerung, die sich daraus ergibt, ist, daß gleichzeitig mit dem Ansteigen der Seifenkonzentration das Gleichgewicht der Lösung sich in der Richtung der Bildung von größeren aber

in geringerer Anzahl vorhandenen Aggregaten verschiebt. Was die Natur der gebildeten Mizellen anbelangt, ist es sicher, daß dieselben nicht nur neutrale Seife enthalten – sowohl in nicht dissoziiertem Zustand als auch in Form von kolloidalen Anionen zusammen mit den dazugehörigen Kationen (Gegenionen) –, sondern auch saure Seife, welche sich durch die durch Hydrolyse befreite Fettsäure durch Wasserstoffbrücken mit den neutralen Seifenmolekülen verbunden gebildet hat.

In dieser Weise bilden sich stabile komplexe Verbindungen in der orientierten Oberflächenschicht, sowohl der Mizelle als auch in derjenigen der Schicht Lösung/Luft. Es ist bekannt, daß im Inneren der Mizelle sowie auch zwischen den Molekülen des an der Oberfläche adsorbierten Films *van der Waals*sche Kräfte ausgeübt werden. Wir vermuten aber, daß außer diesen Kräften die Bindung des Oberflächenfilms mit der darunter liegenden Schicht als auch diejenige der Moleküle, die die Mizelle bilden, mit der Molekülgattung, die sie solvatisiert, sich auch mittels Wasserstoffbrücken vollzieht. Diese Deutung der intermolekularen Kombinationen, die die Solvatisierung hervorrufen, führt zu einem erweiterten Begriff des Mizellenindividuums, sowie auch der Oberflächenregion.

Der Einfluß des kolloiden Anions äußert sich durch Erhöhung der Kapillaraktivität in Abhängigkeit von der Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette, sowohl bei den Natrium- als auch bei den Kaliumseifen. Unter gleichen Bedingungen der Molarkonzentration und der Temperatur sind die Stearate kapillaraktiver als die Palmitate. Die Stearatmoleküle, die eine größere Anzahl Kohlenstoffatome als die Palmitate besitzen, weisen einen stärker lyophoben Charakter der Kette auf und aus diesem Grunde einen ausgesprocheneren Kolloidcharakter sowie eine größere Neigung zur Bildung von Mizellenaggregaten.

Was den Einfluß des Kations anbelangt, wurde festgestellt, daß die Kapillaraktivität der von uns untersuchten Lösungen in folgender Reihenfolge abnimmt:

K-Stearat > Na-Stearat > K-Palmitat > Na-Palmitat

Es ist somit klar, daß unter gleichen Temperatur- und molaren Konzentrationsbedingungen die Kaliseifen eine ausgesprochenere Kapillaraktivität als die Natriumseifen besitzen. Bekanntlich sind die Kalisalze löslicher als die Natriumsalze; die erhöhte Löslichkeit führt zu einem größeren Dispersionsgrad. Unter Beibehaltung des kolloiden Charakters des Systems, dank des Detergentanions, äußert sich der Einfluß des Kalikations durch die Erhöhung der Anzahl der kapillaraktiven Partikel, welche in entsprechenden Fällen die Oberflächenspannung mehr als diejenige der Systeme, die Natriumseifen enthalten, senkt.

Mit anderen Worten, weil im Falle des Kalikations in einer einzigen Mizelle eine geringere Anzahl Detergentmolekeln enthalten sind, befinden sich in einer Kaliseifenlösung bei gleicher molarer Konzentration eine größere Anzahl kleinerer Mizellen als in einer Natriumseifenlösung. Deshalb ist auch die Kapillaraktivität, die durch die Anzahl der kapillaraktiven Partikel bestimmt wird, bei den Kaliseifen größer als bei den Natriumseifen.

Der auf die Kapillaraktivität von der Temperatur ausgeübte Einfluß ändert sich nach der Art der Seife. Unsere Beobachtungen (laut Tab. 1) zeigen, daß das Natriumstearat und -palmitat ein Ansteigen der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur aufweist; das Kalistearat zeigt ein von der Temperatur abhängiges Sinken der Oberflächenspannung, während beim Natriumoleat keine Oberflächenspannungsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet wurde.

Diese Phänomene können in folgender Weise erklärt werden: Die Abnahme der *van der Waals*-Kräfte zwischen den Kohlenwasserstoffketten, die mit der Steigerung der Temperatur eintritt, hat eine Entfernung der Molekeln, welche die Komponente einer Mizelle bilden, zur Folge; dadurch verringert sich die Anzahl der in einer Mizelle enthaltenen Molekeln. Mit der Temperatursteigerung findet auch eine Änderung der Gleichgewichtskonstante der mizellaren Assoziation statt; als Ergebnis befinden sich im System kleinere aber mehrere Partikel, die ein Sinken der Oberflächenspannung mit der Erhöhung der Temperatur bewirken. In dieser Weise läßt sich das Verhalten des Kalistearats erklären.

Im Falle der Natriumseifen ist die obige allgemeine Erscheinung nicht nur aufgehoben, sondern sogar von einem Gegeneffekt überkompensiert. Die Natriumseifen sind stärker als die Kaliseifen solvatisiert; das durch die Solvatisierung gebundene Wasser hat eine Pufferwirkung, die die Annäherung der Mizellen aneinander hindert. Mit der Erhöhung der Temperatur sinkt die Hydrati-

sierung und steigt somit die Möglichkeit der Partikel, sich einander zu nähern. Die Verringerung der Anzahl der kapillaraktiven Partikel führt somit, bei Erhöhung der Temperatur, zu einer Steigerung der Oberflächenspannung, wie sie von den Natriumsalzen der Stearin- und der Palmitinsäure gezeigt wird.

Wir erwähnen, daß in einer früheren Arbeit (3) festgestellt wurde, daß auch die Viskosität der Systeme, die Natriumseifen enthalten, mit der Temperatur sich in entgegengesetzter Richtung zur gewöhnlichen, die von den Kaliseifen gezeigt wird, ändert.

Das Natriumoleat, dessen Oberflächenspannung sich nicht mit der Temperatur ändert, unterscheidet sich von den von uns studierten Palmitaten und Stearaten durch die in der Kohlenwasserstoffkette vorhandene Doppelbindung. Diese sowie die polare Carboxylgruppe haben eine ausgesprochene Affinität für Wasser. Infolge dieser zwei hydrophilen Gruppen bildet sich eine derart feste Verankerung, daß zwischen 40 °C und 60 °C die Struktur der Kolloidpartikel sowie die Struktur der Oberflächenschicht der Lösung keine Änderung erleiden.

II. Wässerige Kresolseifenlösungen

Wir haben das kapillaraktive Verhalten der Seifen, in verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen, in Gegenwart jedes der isomeren Kresole in verschiedenen Konzentrationen erforscht.

Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse sind in den Tab. 2–8 wiedergegeben. Es wurde festgestellt, daß der Kresolzusatz ein charakteristisches Verhalten der Oberflächenspannung der erforschten Systeme zur Folge hat.

So fanden wir, daß größere als 2%ige Kresolkonzentrationen stets ein Ansteigen der Oberflächenspannung hervorrufen, die einem konstanten Wert zustrebt; dieser wird um eine Konzentration von 7% erreicht. Für diese Konzentration weisen die Systeme mit einem Zusatz von *o*-Kresol den höchsten Wert auf; dieser nimmt in der Reihenfolge ortho > meta > para ab. Diese Ergebnisse sind ganz allgemeiner Natur; sie wurden bei allen von uns studierten Systemen gefunden (Tabellen 2 bis 8) und sind in den Abbildungen (1–3) wiedergegeben.

Die Grenze, der der Oberflächenspannungswert der Lösungen mit großer Kresolkonzentration zustrebt, ist um so höher, je niedriger die Seifenkonzentration ist. Das Phänomen ist das Gegenteil desjenigen, welches von nichtkresolierten Seifenlösungen gezeigt wird, bei denen die Oberflächenspannung mit der Seifenkonzentration ansteigt.

Von besonderem Interesse ist die Variation der Oberflächenspannung der Kresolseifen in dem Konzentra-

Tabelle 2

Na-Stearat 0,10 n und Kresol

Kresol %		Oberflächenspannung dyn/cm^{-1} 60 °C	50 °C
	—	25,1	25,7
	0,97	27,6	27,5
	2,50	30,8	31,3
ortho	4,88	32,3	32,8
	7,30	32,3	32,8
	1,19	27,8	28,1
	2,36	29,6	30,0
meta	4,59	30,5	30,7
	6,99	30,5	31,0
	1,19	27,8	27,9
	2,31	29,2	29,4
para	4,58	30,1	30,0
	6,90	30,1	30,0

Tabelle 3

K-Stearat 0,10 n und Kreso

Kresol %		Oberflächenspannung dyn/cm^{-1} 60 °C	50 °C
	—	23,2	26,6
	1,27	24,2	25,7
	2,42	28,0	28,7
ortho	4,70	31,0	31,5
	7,09	32,0	32,6
	1,22	25,8	26,0
	2,36	28,2	28,3
meta	4,48	30,1	30,2
	6,94	30,8	30,7
	1,20	25,4	25,8
	2,36	27,8	28,1
para	4,58	29,6	29,8
	6,93	29,9	29,8

Tabelle 4

K-Stearat 0,20 n und Kresol

Kresol %		Oberflächenspannung dyn/cm^{-1} 60 °C	50 °C
	—	24,2	26,4
	1,31	25,8	25,7
	2,44	27,2	27,1
ortho	4,68	29,6	29,6
	7,06	30,8	30,7
	1,19	25,6	25,3
	2,36	27,2	26,6
meta	4,65	28,9	28,7
	7,02	29,9	29,2
	1,22	25,4	25,1
	2,34	26,3	25,0
para	4,58	27,2	26,9
	6,90	28,7	27,9

Tabelle 5
Na-Palmitat und Kresol

Seifen Konz.	Kresol ortho %	Oberflächenspannung dyn/cm^{-1} 60°C	50°C	40°C
	—	30,1	29,2	28,2
0,10 n	1,28	30,7	30,0	29,9
	2,45	31,3	31,3	31,4
	4,71	32,0	32,0	32,4
	7,13	32,0	32,0	32,4
	—	30,1	29,2	28,6
	1,33	30,1	30,0	29,9
	2,55	31,0	30,7	31,2
0,15 n	5,05	31,5	31,5	32,0
	7,67	31,8	31,7	32,2
	—	31,0	30,2	30,2
	1,27	29,4	28,9	29,3
0,20 n	2,40	30,3	29,6	29,7
	4,69	30,5	30,2	30,6
	7,25	31,4	31,3	31,4

Tabelle 6
K-Palmitat 0,10 n und Kresol

Kresol %		Oberflächenspannung dyn/cm^{-1} 60°C	50°C	40°C
	—	28,4	28,1	29,9
	1,24	28,6	28,1	28,8
	2,43	30,3	30,5	31,4
ortho	4,69	31,5	32,3	33,3
	7,12	31,8	32,3	33,6
	1,22	27,6	27,7	28,6
	2,38	29,6	29,8	30,4
meta	4,66	30,5	30,5	31,2
	6,95	30,5	30,5	31,2
	1,22	27,6	27,3	28,2
	2,37	28,9	29,4	29,9
para	4,61	29,2	29,4	30,2
	6,91	29,2	29,4	30,2

Tabelle 7
K-Palmitat 0,20 n und Kresol

Kresol %		Oberflächenspannung dyn/cm^{-1} 60°C	50°C
	—	28,7	28,7
	1,25	28,7	28,5
	2,42	29,9	29,8
ortho	4,70	31,3	31,3
	7,06	32,0	32,0
	1,24	28,4	28,3
	2,48	29,4	29,2
meta	4,78	30,3	30,2
	7,14	30,5	30,2
	1,27	28,6	28,1
	2,45	29,2	28,7
para	4,56	29,6	29,2
	7,12	29,6	29,2

Tabelle 8
Na-Oleat 0,20 n und Kresol

Kresol %		Oberflächenspannung dyn/cm^{-1} 60°C	50°C	40°C
	—	26,5	26,4	26,5
	1,26	28,0	27,7	28,0
ortho	2,47	29,2	28,8	28,8
	4,63	30,5	30,2	30,4
	7,23	31,5	31,3	31,2

tionsbereich zwischen 0–2% Kresol. Während in einigen Fällen die Variationskurve der Kapillaraktivität gleichmäßig verläuft (Abb. 1), erscheint in den meisten Fällen ein charakteristisches Minimum, das sich in dem Gebiete zwischen 1–2% Kresol befindet. Dieses Minimum wird mit der Erhöhung der Seifenlösungskonzentration

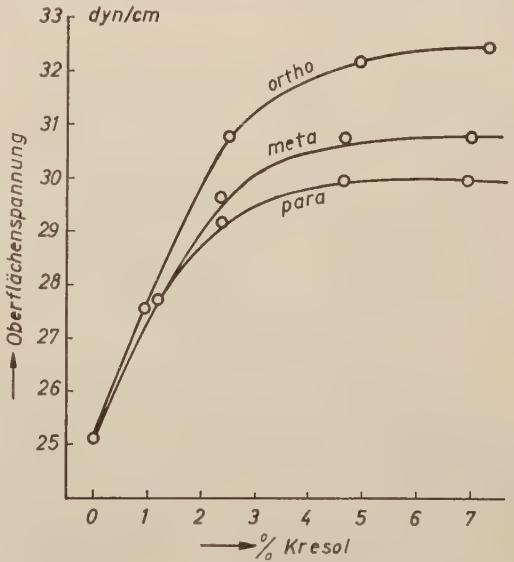


Abb. 1. Oberflächenspannung von Na-Stearat 0,1 n mit Kresolzusatz

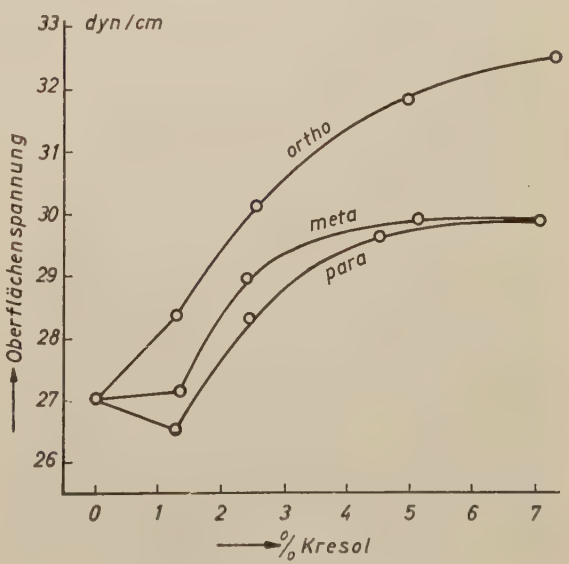


Abb. 2. Dito. 0,15 n-Lösung

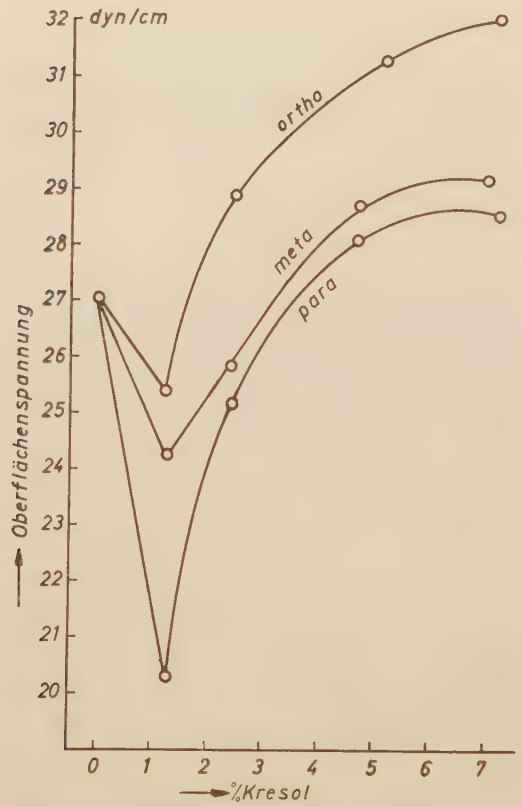


Abb. 3. Vgl. Legende Abb. 1; 0,2 n-Lösung

ausgeprägter. Während beispielsweise bei Natriumstearat 0,10 n die Kurve kontinuierlich verläuft (Abb. 1), beginnt das Minimum bei der 0,15 n Lösung zu erscheinen, um bei der 0,20 n Lösung sehr deutlich zu werden. In der gleichen Weise erscheint auch beim Natriumpalmitat das Minimum erst bei einer 0,20 n Seifenlösung.

Vom Standpunkt der Kresolisomerie befindet sich das ausgeprägteste charakteristische Minimum bei der para-Lage und nimmt in der Reihenfolge para > meta > ortho ab. Es ist deutlich, daß im Falle des Natriumstearats 0,15 n für den ortho-Isomer die Kurve der Oberflächenspannung nur einen leichten Knick in der 1,5%-Region aufweist; für den meta-Isomer ist der Knick bei 60°C ausgeprägter als für ortho und weist bei 50°C ein kleines Minimum auf; bei dem para-Isomer ist das Minimum bei 60°C deutlich zu sehen und bei 50°C sehr ausgeprägt.

Das charakteristische Minimum wird mit dem Ansteigen der Temperatur schwächer oder verschwindet vollständig. So nimmt das bei 50°C deutliche Minimum beim Kaliumstearat 0,10 n und 0,20 n bei p-Kresol ab und verschwindet vollständig bei o-Kresol bei 60°C (Tab. 4). In der gleichen Weise werden beim Kaliumpalmitat die Minima in der Reihenfolge 60°C, 50°C, 40°C immer ausgeprägter (Tab. 6).

Der Einfluß der Temperatur auf den Oberflächenspannungswert der Kresolseifen ist in allgemeinen Grundzügen der, daß die bei reinen Seifenlösungen beobachteten Erscheinungen bestätigt wurden. So wächst die Oberflächenspannung in Gegenwart des Kresols beim Natriumstearat und Natriumpalmitat mit der Temperaturerhöhung; eine Ausnahme bilden die 0,10 n und 0,15 n Natriumstearatlösungen in Gegenwart des o-Kresols. Diese weisen bei größeren als 5%igen Kresolkonzentrationen ein Abfallen des Oberflächenspannungswertes mit dem Ansteigen der Temperatur auf. Auch die Kaliumstearat- und Kaliumpalmitatlösungen verhalten sich in Gegenwart des Kresols im allg. wie die reinen Kaliumseifenlösungen und zeigen ein Abfallen des Oberflächenspannungswertes in Abhängigkeit von der Temperaturerhöhung; eine Ausnahme bilden die 0,20 n Kaliumseifensysteme in Gegenwart von p-Kresol in Konzentrationen > 6%, bei welchen die Oberflächenspannung mit der Temperatur ansteigt. Ebenso erwähnen wir die sehr starke, von der Temperatur abhängige Erhöhung der Oberflächenspannung, die die Gegenwart des para-Kresols beim Natriumstearat 0,20 n hervorruft.

Die Kapillaraktivität des kresolierten Natriumoleats bleibt in dem Bereich 40–60°C genau wie im Falle des reinen Natriumoleats praktisch konstant (Tab. 8).

Diskussion der Ergebnisse

Die aus Seife, Kresol und Wasser gebildeten Systeme weisen ein komplexes Verhalten auf. Sie gehören sowohl zur Gruppe der cosolventen Systeme nach *M. E. Laing*, *McBain* (6), als auch der Kategorie der Systeme an, die eine starke Solvatisierung der einen Komponente durch die andere Komponente dank der Dipolkonfiguration der letzteren aufweist.

Vom Standpunkt der Co-Solvatisierung aus löst jede Co-Solvatisierungsgattung, in unserem Falle das Kresol und das Wasser, einen Teil der amphipatischen Molekel auf, in unserem Falle die Seife; hierdurch wird das ganze Detergentmolekül in Lösung gebracht. Im Falle der Mizellarassoziation werden die Kolloidpartikel *dispergiert*; im Falle des Oberflächenfilms werden die adsorbierten Molekeln in die Lösung hineingezogen. Hierdurch entsteht in der Oberfläche ein spezifisches Phänomen, und zwar der Austausch der Seife durch Kresol, welches dem System im Ganzen seinen vorherrschenden Charakter, vom kapillaraktiven Standpunkt aus, einprägt.

Das andere charakteristische Phänomen, das von den von uns studierten Systemen gezeigt wird, nämlich die *Solvatisierung* der Seifenpartikel durch dem Kresoldipol, wird auch bei kleineren als kolloide Dimensionen aufweisenden Aggregaten beobachtet, Aggregaten, die wahrscheinlich nur aus 2, 3 oder mehreren Detergentmolekeln zusammengesetzt sind. Also: auch diejenigen Systeme, welche keine kolloiden Eigenschaften aufweisen, enthalten mit Kresol solvatisierte Partikel.

Was die Wechselwirkung des Kresols mit den in der Zwischenfläche orientierten Seifenmolekeln anbelangt, erscheint uns die Solubilisierung durch Eindringen in den Film

nach *Harkins* (7) wahrscheinlicher als die Aufnahme der gelösten Substanz, d. h. des Kresols, in das Innere der Detergentmizelle. Die Möglichkeit der Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem Kresol-Oxydril und der carboxylischen Gruppe kann zum Eindringen des Kresoldipols in der von den Kohlenwasserstoffketten an der Mizellenoberfläche oder der Lösungsoberfläche gebildeten Palisade führen. Tatsache ist es, daß auch andere Substanzen, die mit Wasser teilweise mischbar sind, wie Phenol und Anilin, mit den Seifen Wasserstoffbrücken bilden. Dieses wurde von *Angelescu* und *Hölszky* (8) für die Systeme Amine-Fettsäure bewiesen. Es ist bekannt, daß die Gegenwart der Dipole die Kohäsionsenergie in den Fällen, in welchen die Annäherung der Dipole durch die Moleküldimensionen ermöglicht wird, beträchtlich erhöht. Somit dürfte eine Stabilisierung des Systems Seife-Kresol-Wasser an den Zwischenschichten durch eine Annäherung, eventuell sogar durch ein Dazwischendringen der Kresoldipole in den orientierten Kohlenwasserstoffketten führen. Betrachtet man das Phänomen in dieser Weise, so muß man auch die Tatsache berücksichtigen, das wahrscheinlich die Dipolmomente der Kresole infolge der Wasserdipole, die ihrerseits ebenfalls orientiert sind, vergrößert sind. Die freien Räume zwischen den Kohlenwasserstoffketten, die nicht parallel und unbeweglich liegen, sondern sich neigen und um die Kohlenstoffatome drehen, würden eine eventuelle Einschließung des Benzolrings ermöglichen. In Anbetracht der Tatsache, daß einerseits der Durchmesser der Kohlenwasserstoffketten 4,6 Å und die Fläche einer Carboxylgruppe 25 Å^2 erreicht, andererseits die von einem Benzolring beanspruchte Dicke 2,5 Å ist, wenn man die Entfernung zwischen zwei entgegengesetzten Seiten des Hexagons mißt, ergibt sich die Möglichkeit der Anordnung der Kresolmolekel zwischen den orientierten Seifenmolekülen der Mizellenoberfläche.

Es ist klar, daß das Eindringen der Kresoldipolgruppierung unter den Detergentmolekeln die zwischen diesen Molekeln gebildeten Wasserstoffbrücken zerstört. Ebenso ist die elektrostatische Wirkung des Dipols, der die Neigung hat, die Seife zu solvatisieren und sie durch Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem Kresoloxydril und dem Carboxyl der Fettsäure in Lösung zu bringen, wirksamer sind als die Kräfte, welche streben, die Wassermolekeln zusammenzubringen und die Kohlenwasserstoffketten hinwegzutreiben, um in dieser Weise die Mizellarassoziation hervorzurufen. Das Kresol übt somit auf die Seifenmizellen eine dispergierende Wirkung aus, die um so deutlicher wird, je größer das Dipolmoment ist. Da bei den drei Isomeren dieser Wert in der Reihenfolge ortho $<$ meta $<$ para ansteigt, folgt daraus, daß auch die dispergierende Wirkung in der gleichen Reihenfolge ansteigen muß. Selbstverständlich wird auch die Solvatisierung der Detergentpartikel durch die drei Kresole in derselben Reihenfolge ansteigen.

Auf Grund dieser Betrachtungen ist es uns gelungen, die Versuchsergebnisse zu erklären.

1. Die Oberflächenspannung der wässerigen Kresolseifenlösungen mit einem höheren Kresolgehalt als 2% wächst stets mit dem Ansteigen des Kresolgehaltes und strebt, bei einer Kresolkonzentration von 7%, einem konstanten Werte zu. Dieser Wert nähert sich demjenigen des reinen Kresols, bei der entsprechenden Temperatur, und nimmt in der Reihenfolge ortho $>$ meta $>$ para ab (Abb. 1–3).

Das Kresol besitzt, dank seiner Dipolgruppierung um die orientierten Detergentmolekeln, die Eigenschaft, die Seifenpartikel zu solvatisieren; die Bindung zwischen dem Kresoloxydril und dem Carboxyl der Fettsäure erfolgt durch Wasserstoffbrücken. Der Solvatisierungsgrad der Detergentpartikel wächst durch die anwesende Kresolmenge; die Mizelle ist durch eine kresolische Solvathülle umgeben, die ihren Charakter den kapillaraktiven Eigenschaften des Systems einprägt. Da sie immer mehr und mehr solvatisiert werden, werden die Detergentpartikel aus dem Oberflächenfilm in das Innere der Lösung hineingezogen; von der Oberfläche verschwinden mehr und mehr Kohlenwasserstoffketten, die die Eigenschaft besitzen, die Oberflächenspannung zu verringern, und werden allmählich durch Kresol ersetzt. Ungefähr bei einer 7%igen Kresolkonzentration ist fast die ganze Oberfläche mit einer Kresolschicht bedeckt. Zwischen den Kresoldipolen sind nur ganz vereinzelte orientierte Kohlenwasserstoffketten verblieben; innerhalb der Lösung sind die Mizellen vollständig von Kresol umgeben, das durch Wasserstoffbrücken mit den Seifenmolekülen gebunden ist. Gleichzeitig ist die Oberflächenspannung, von dem niedrigen Wert, den sie bei der reinen Seifenlösung besaß, zu einem höheren Wert, angenähert demjenigen des reinen

Kresols für die betreffende Temperatur, gestiegen.

Es ist selbstverständlich, daß die Grenze welcher die Oberflächenspannung stark kresolierter Seifenlösungen zustrebt, sich nach der Art des anwesenden Isomers ändert und genau wie bei reinen Kresolen in der Reihenfolge ortho > meta > para abnimmt.

2. Die Grenze, welcher die Oberflächenspannung von Seifenlösungen mit großer Kresolkonzentration zustrebt, ist um so höher, je niedriger die Seifenkonzentration ist. Das Phänomen ist demjenigen von unkresolierten Seifenlösungen, bei denen die Oberflächenspannung gleichzeitig mit der Seifenkonzentration zunimmt, entgegengesetzt.

Die Umkehrung der Oberflächenspannungskurven von verschiedenen Seifenkonzentrationen, in Abhängigkeit von dem Ansteigen der anwesenden Kresolmengen, läßt sich, vom kapillaraktiven Standpunkt aus, durch die Gegenwirkung des Kresols und der Seife erklären; durch die hervorgerufene Solvatisierung erhöht das Kresol die Oberflächenspannung der Seifenlösung. Es ist klar, daß bei gleichbleibender Kresolkonzentration die Oberflächenspannung derjenigen Lösungen, die weniger Seife enthalten, höher sein muß; mit anderen Worten, wird bei Systemen, die eine größere Kresolkonzentration enthalten, die Oberflächenspannung gleichzeitig mit dem Ansteigen der Seifenkonzentration abfallen. Bei reinen Seifenlösungen wurde das entgegengesetzte Phänomen beobachtet, da, wie gezeigt wurde, die Oberflächenspannung gleichzeitig mit der Seifenkonzentration, durch die Bildung von größeren Partikeln, ansteigt. Diese sind in geringerer Anzahl vorhanden und besitzen somit eine verringerte Kapillaraktivität.

3. In den meisten Fällen zeigen die Systeme mit einer Kresolkonzentration zwischen 0 und 2% ein Abfallen der Oberflächenspannung, mit einem Minimum, das sich in der 1,2% Kresolregion befindet. Dieses Minimum wird mit dem Ansteigen der Seifenkonzentration und mit der Erniedrigung der Temperatur ausgesprochener (Abb. 2–3).

In Bezug auf den Mechanismus der Einwirkung der Kresoldipole auf die Detergentpartikel, sei es, daß sie an der Oberfläche, sei es, daß sie in der Mizellenschicht orientiert sind, kann man annehmen, daß das Kresolmolekel, das eine große Affinität zu den Kohlenwasserstoffketten besitzt, die Möglichkeit hat, in die orientierte Seifenschicht einzudringen, und zwar in die von den Kohlenwasserstoffketten freigelassenen Zwischenräume. Diese Zwischenräume werden durch die großen Volumina der carboxylischen Endgruppen, die die Kohlenwasserstoffketten in einer gewissen Entfernung voneinander halten, gebildet. Das Bestreben des Kresols, die Kohlenwasserstoffketten in Lösung zu bringen, wirkt in einem gewissen Maße gegen deren wasserabstoßende Neigung; dadurch wird Lockerung der Bindungen zwischen den Kohlenwasserstoffketten hervorgerufen, und der Dispersionsgrad steigt an. Hierdurch erhöht sich auch die Anzahl der kapillaraktiven Partikel, und die Oberflächenspannung nimmt ab. Dieses Abnehmen wird ausgesprochener mit dem Ansteigen der Kresolkonzentration und mit der Verringerung der Partikel, bis die Dispersion einen so hohen Grad erreicht, daß die Partikel ihren ausgesprochenen Kolloidcharakter verlieren. Das Minimum der Kurve ist erreicht. Mit dem weiteren Anstieg der Kresolkonzentration wird die Seife solvatisiert, und die Oberflächenspannung beginnt anzusteigen.

Das charakteristische Minimum wird um so ausgesprochener, je deutlicher der Kolloidcharakter des ursprünglichen Systems ist. Das Stearat hat ausgesprochenere Minima als das Palmitat, die konzentrierten Lösungen ausgesprochenere als die schwächeren. Die Systeme, bei welchen die Oberflächenspannung kontinuierlich mit der Kresolkonzentration ansteigt, ohne daß das Minimum erscheint, sind diejenigen Systeme, die nur einen geringen oder gar keinen Kolloidcharakter besitzen (Abb. 1).

So tritt bei dem Natriumoleat kein charakteristisches Minimum auf. Die in der Oleinsäure enthaltene Doppelbindung ruft zusammen mit der Carboxylgruppe eine erhöhte Löslichkeit hervor. Diese übertrifft die Löslichkeit der Stearinsäure, welche ebenfalls 18 Kohlenstoffatome enthält, aber gesättigt ist. Da die Löslichkeit für Oleat größer als für die entsprechende gesättigte Seife ist, werden sich nicht so viele Kolloidmizellen wie im Falle des Stearats bilden; das Fehlen eines ausgesprochenen Kolloidcharakters des Systems führt zum Verschwinden des charakteristischen Minimums (Tab. 8).

Die Temperaturerhöhung verringert ebenfalls in einem gewissen Maße den Kolloidcharakter der Lösung und verringert die durch die Gegenwart des Kresols hervorgerufene Minima (Tab. 7).

4. Die Kresolisomerie verstärkt die charakteristischen Minima in der Reihenfolge ortho < meta < para.

Der doppelte Effekt der Dispersion und der Solvatisierung, den die Kresole auf Seifen ausüben, ist auf ihren Dipolcharakter und auf die Möglichkeit der Bildung von Wasserstoffbrücken mit dem Detergentmolekel zurückzuführen. Einerseits nehmen die elektrischen Momente in der Reihenfolge para > meta > ortho ab; deren Unterschied kann somit Aufschluß über die Verschiedenheit der erzeugten Wirkungen geben. Aber auch die Möglichkeit der Bildung von Wasserstoffbrücken kann in der ortho-Lage auf ein sterisches Hindernis stoßen; von den drei Isomeren kann das para-Isomer mit der größten Wahrscheinlichkeit, da es am schmalsten ist, in die von den Detergentmolekeln gebildete Palisadenschicht eindringen. Auch diese Betrachtungen erklären die Intensitätssteigerung der Kresolwirkung auf die Seife in der Reihenfolge para > meta > ortho.

5. Der Einfluß der Temperatur auf den Wert der Oberflächenspannung bestätigt im allg. die Ergebnisse, die bei reinen Seifen gefunden wurden:

– bei den kresolierten Natriumseifen wächst die Oberflächenspannung gleichzeitig mit der Temperatur;

– bei den kresolierten Kaliseifen fällt die Oberflächenspannung bei ansteigender Temperatur ab;

– bei dem kresolierten Natriumoleat bleibt die Oberflächenspannung bei ansteigender Temperatur fast konstant.

Ohne die Betrachtungen zu wiederholen, die bei den reinen Seifen dargelegt wurden und die auch die Erklärung des Verhaltens der kresolierten Seifen darstellen, erwähnen wir lediglich eine scheinbare Ausnahme bei der Änderung der Kapillaraktivität in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bei den Natriumstearatsystemen 0,10 n und 0,15 n wurde in Gegenwart des *o*-Kresols bei großen Konzentrationen, beim Ansteigen der Temperatur, eine Abnahme der Kapillaraktivität festgestellt. Diese Systeme verhalten sich somit entgegengesetzt den Natriumseifen, deren Kapillaraktivität mit steigender Temperatur zunimmt. Die Oberflächenspannung des Kresols nimmt aber mit steigender Temperatur ab; wenn man berücksichtigt, daß das erwähnte Phänomen in verdünnten Seifen-, aber in konzentrierten Kresol-Lösungen stattfindet, ist es klar, daß das letztere ein kapillaraktives Verhalten, durch eine ausgesprochene Solvatisierung, dem ganzen System aufprägt.

Zusammenfassung

I.

Die Oberflächenspannung von wässerigen Seifenlösungen mit einer Konzentration im Bereiche 0,1 n bis 0,2 n wurde erforscht, wobei folgende Ergebnisse ermittelt wurden:

Die Oberflächenspannung der Seifenlösungen steigt mit deren Konzentration an.

Die Stearate haben eine größere Kapillaraktivität als die Palmitate.

Die Kaliumseifen sind kapillaraktiver als die Natriumseifen.

Der auf die Kapillaraktivität ausgeübte Einfluß der Temperatur ändert sich mit der Seifenart:

a) mit der Erhöhung der Temperatur weisen die Natriumseifen ein Ansteigen der Oberflächenspannung auf;
b) die Kaliumseifen zeigen unter ähnlichen Verhältnissen ein Abfallen der Oberflächenspannung;
c) das Natriumoleat zeigt keine Änderung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Deutung der Ergebnisse wurde unter der Annahme durchgeführt, daß einer Änderung der Oberflächenspannung eine Änderung der in der Lösung befindlichen Zahl und Größe der Kolloidpartikeln entspricht.

II.

Die Oberflächenspannung von wässerigen Seifenlösungen in Gegenwart von verschiedenen Mengen von Kresolisomeren zeigt folgendes:

Die Oberflächenspannung von kresolierten wässerigen Seifenlösungen, mit einem Kresolinhalt von mehr als 2%, wächst stets mit der Kresolkonzentration und strebt einem konstanten Werte zu, welcher sich um eine 7%ige Kresolkonzentration befindet. Dieser Wert nähert sich demjenigen des reinen Kresols, bei gleicher Temperatur, und nimmt in der Reihenfolge ortho > meta > para ab.

Die Grenze, welcher die Oberflächenspannungswerte der Seifen mit hoher Konzentration zustreben, ist um so höher, je niedriger die Seifenkonzentration ist; das Phänomen ist demjenigen von nicht kresolierten Seifenlösungen, bei welchen die Oberflächenspannung mit der Lösungskonzentration wächst, entgegengesetzt.

In den meisten von uns untersuchten Fällen zeigen die Systeme, mit einer zwischen 0 und 2% liegenden Kresolkonzentration, eine Abnahme der Oberflächenspannung, mit einem annähernd in der 1,2%igen Kresolregion liegenden Minimum. Dieses charakteristische Minimum wird mit dem Ansteigen der Seifenkonzentration und mit der Abnahme der Temperatur ausgesprochener.

Die Isomerie der Kresole verstärkt das charakteristische Minimum in der Reihenfolge ortho < meta < para.

Der von der Temperatur auf den Wert der Oberflächenspannung ausgeübten Einfluß bestätigt im allg. die bei reinen Seifen festgestellten Ergebnisse:

a) bei den kresolierten Natriumseifen wächst die Oberflächenspannung mit der Temperatur;
b) bei den kresolierten Kaliseifen fällt die Oberflächenspannung mit dem Ansteigen der Temperatur ab;
c) beim kresolierten Natriumoleat bleibt die Oberflächenspannung mit dem Ansteigen der Temperatur fast konstant.

Die Deutung der Ergebnisse wurde unter der Annahme durchgeführt, daß die Kresole gleichzeitig eine

Dispersion und eine Solvatisierung der Seifenpartikel hervorrufen. Wir vermuten, daß die auf die Seife ausgeübte Wirkung durch das Eindringen des Kresoldipols zwischen die orientierten Kohlenwasserstoffketten sowie durch die mittels Wasserstoffbrücken gebildete Bindung des Kresoloxydrils mit dem Seifenkarboxyl hervorgerufen wird. Diese spezifische Wirkung des Kresols steigt in der Reihenfolge ortho < meta < para, welche auch diejenige des Ansteigens der Dipolmomente der drei isomeren Kresole ist.

Schrifttum

1) *Angelescu, E., D. M. Popescu,* Kolloid-Z. **51**, 336 (1930).

2) *Angelescu, E.* und *V. Ciortan,* Kolloid-Z. **82**, 304 (1938); **89**, 47 (1939).

3) *Angelescu, E.* und *S. Szasz,* Kolloid-Z. **90**, 301 (1940).

4) *Angelescu, E.* und *A. Woinaroski,* Kolloid-Z. **92**, 99, 355 (1940); **93**, 199 (1940).

5) *Walker, E. E.,* J. Chem. Soc. **119**, 1521 (1921).

6) *Laing, M. E, McBain,* Solubilization (New York 1955).

7) *Harkins, W. D.* und *Hans Oppenheimer,* J. Chem. Phys. **16**, 1000 (1948).

8) *Angelescu, E.* und *C. Holzky,* Bul. St. Acad. RPR. **5**, 65 (1953).

From the University College of Science and Technology, Department of Chemistry, Calcutta (India)

Stability and Electrokinetic Potential of Thorium Oxide Sol (Part I)

By B. N. Ghosh and D. K. Chattoraj

With 3 tables

(Received July 15, 1957)

All previous experimental evidences in favour or against the theory of critical coagulation potential of *Powis* are of doubtful validity owing to neglect of surface conductance (1, 2), and relaxation effects (3, 4 and 5). Recently *Ghosh* (6) and *Ghosh* and co-workers (7, 8) have shown that the true ζ-potential of sols of As_2S_3, TiO_2 and Ag J can be found in the presence of equicoagulating concentrations of electrolytes and consequently under conditions where $\varkappa R$ is large. They have concluded that for the sols mentioned above a given rate of coagulation is characterised by a definite value of true ζ-potential independent of the valency of the counter-ions used.

For electro-osmosis *Ghosh* (9) has derived the expression

$$\frac{1}{\zeta_a} = \frac{1}{\zeta} + m\frac{1}{S}, \qquad [1]$$

where ζ_a represents the electrokinetic potential calculated by using *Smoluchowski* equation, ζ the true electrokinetic potential, S the bulk specific conductivity of the electrolyte filling the pores of the diaphragm and m is equal to $\frac{3V_1\chi}{V_2R\zeta}$ (V_1 and V_2 are the volumes of the coagula and the solution, respectively contained in the diaphragm, R the radius of the particles and χ the specific surface conductance).

For electrophoresis, a similar expression

$$\frac{1}{\zeta_a} = \frac{1}{\zeta} + m'\frac{1}{S} \qquad [2]$$

has been derived by them (10) directly from the equation of *Booth* (11) and *Henry* (12). m' in the above expression represents $\frac{\chi}{R\zeta}$.

In the present paper we shall record the results of our experiments on thorium oxide sol.

Experimental

Preparation of the sol

20 grams of thorium nitrate were dissolved in 400 c.c. water. The solution was heated to 70–80°C and concentrated ammonia was added to it drop by drop with continuous stirring until further addition of it would give a permanent precipitate. The sol was dialysed for three months. Two litres of the sol, prepared in this way, were stored in a Jena bottle and labelled as thorium oxide sol-I. The p_H, specific conductivity and thorium oxide content of sol-I were 3.52. 1.945×10^{-4} mhos and 15/1 respectively. The average particle size in this sol, determined by electronmicroscope was 13 mμ (13).

Determination of equicoagulating concentration

(a) Rapid coagulation

A definite volume of the sol (5 c.c.) were mixed with the same volume of electrolyte solution and the mixture was left to itself for 10 minutes. When the colloid coagulated, a sharp boundary was formed between the coagula and the intermicellary fluid. The exact value of the equicoagulating concentration of an electrolyte was determined by trial.

(b) Slow coagulation

Here the colloid mixed with the same volume of electrolyte solution was left to itself for 18 hours instead of 10 minutes and was then centrifuged for exactly two minutes with a definite speed. The minimum concentration of the electrolyte which produced just transparent supernatant solution after centrifuging was taken to be the equicoagulation value.

Electro-osmotic experiment

A given volume (50 c.c.) of the sol was mixed with an equal volume of electrolyte solution of desired concentration and the mixture was allowed to stand for 18 hours for slow and 10 minutes for rapid rates of coagulation. The coagula, separated from the supernatant liquid by centrifuging, were then transferred to a U-shaped tube. The U-tube was centrifuged at a given speed whereby a compact diaphragma was formed, the volume of which, in each case, was made the same as far as possible by regulating the time of centrifuging. Since χ should remain constant at equicoagulating concentrations of electrolytes, the constancy in the volume of the diaphragm ensured the

Table 1

Endosmotic data for ThO_2 Sol I. (Rapid coagulation) Temp. —35°C.

$\zeta = 30.7$ m.v. $\qquad m = \frac{3\,V_1\chi}{V_2 R\zeta} = 7.0 \times 10^{-6}$

Electrolytes	Equicoagulating concentration in (N)	Sp. cond. of supernatant solution in mhos $S \times 10^4$	ζ_a in m.v.	
			Obs.	Calculated from equ. [1]
KCl	1.610×10^{-1}	240.0	30.2	30.4
K_2SO_4	3.066×10^{-3}	5.389	22.5	21.9
$K_3Fe(CN)_6$	2.772×10^{-3}	5.070	22.7	21.6
KCl & K_2SO_4	5.070×10^{-3} & 2.891×10^{-3}	13.63	25.3	26.5
KCl & K_2SO_4	2.535×10^{-3} & 2.978×10^{-3}	9.601	24.9	25.1

Table 2

Endosmotic data (Slow coagulation) Temp. —35°C.

$\zeta = 33.3$ m.v. $\qquad m = \frac{3\,V_1\chi}{V_2 R\zeta} = 7.4 \times 10^{-6}$

Electrolytes	Equicoagulating concentration in (N)	Sp. cond. of supernatant solution in mhos $S \times 10^4$	ζ_a in m. v.	
			Obs.	Calculated from equation [1]
KCl	7.605×10^{-2}	120.0	32.6	32.7
KCl & K_2SO_4	5.070×10^{-3} & 2.764×10^{-3}	13.39	26.3	28.2
KCl & K_2SO_4	2.535×10^{-3} & 2.891×10^{-3}	9.423	26.4	26.4
KCl & $K_3Fe(CN)_6$	7.605×10^{-4} & 2.654×10^{-3}	5.999	24.1	23.6

Table 3

Data on electrophoresis for ThO_2 Sol-I. Temp. —25°C.

$\zeta = 35.4$ m.v. $\qquad m' = \frac{\chi}{\zeta R} = 1.7 \times 10^{-6}$

Electrolytes	Concentration of electrolytes in (N)	Sp. cond. in mhos S of supernatant solution $S \times 10^4$	Sp. cond. S' of colloid-electrolyte $S' \times 10^4$	ζ_a in m.v	
				Obs.	Calculated from equation [2]
KCl	7.098×10^{-2}	81.81	81.81	35.2	35.2
KCL & K_2SO_4	5.070×10^{-3} & 2.657×10^{-3}	11.08	11.08	33.5	33.5
KCl & K_2SO_4	2.535×10^{-3} & 2.763×10^{-3}	7.058	7.018	31.5	32.6
KCl & $K_3Fe(CN)_6$	7.605×10^{-4} & 2.555×10^{-3}	4.927	5.005	33.7	31.7

constancy of 'm' in equation [1]. The U-tube containing the diaphragm, was filled with the supernatant solution. The electroendosmotic velocity was then measured by the moving-bubble method of *Mukherjee* (14).

Electrophoretic experiments

A modified form of *Burton*'s U-tube apparatus (15) was used by us. When the electrophoretic experiments were carried out using equicoagulating concentration of electrolytes, the sol was found to coagulate partially. For this reason, the measurements were taken at concentrations slightly lower than the equicoagulating values (6% lower for monovalent and 3% for other electrolytes), it being assumed that such small changes would not affect the electrokinetic potential appreciably.

The colloid electrolyte mixture was prepared in the following way. 20 c.c. of colloid were mixed with an equal volume of electrolyte of the desired concentration. After waiting for half an hour attainment of equilibrium the moving boundary experiment was started. As upper liquid was used the supernatant solution[1]) prepared in

[1]) The intermicellary fluid of specific conductivity S obtained by thoroughly centrifuging the colloid-electro-

the way described under electro-osmotic experiments (for slow coagulation) and properly diluted. The experimental details have already been described (15). The only difference from our previous experiment was that here specially designed small calomel electrodes were used instead of platinum electrodes and the electrolytes were always mixed with a very small amount of KCl to ensure reversibility of the electrodes.

Discussion

A plot of the data recorded in tables 1 and 2 would show that there is a linear relationship between $1/\zeta_a$ and $1/S$. The extrapolated values of true ζ for rapid and slow rates of coagulation are 30.7 and 33.3 m. v. respectively.

In the region of slow coagulation, ζ_a were also measured by the electrophoretic method almost near the equicoagulating concentrations of electrolytes. From the table 3, the values of ζ_a are found to lie within the range 31.5 to 32.5 m. v. whereas in endosmosis this range extends from 24.1 to 32.6 m. v. This proves that the effect of surface conductivity on ζ_a which is significant for this sol in endosmosis is less pronounced in electrophoresis. The true electrokinetic potential graphically calculated with the help of *Henry*'s equation [2] is found to be 35.4 m. v. which agrees well with the value 33.3 m. v. obtained from endosmosis. Taking into consideration the slight difference in the concentration of electrolytes used in the two methods, it may be concluded that both electrophoresis and electro-osmosis lead practically to the same value of true ζ-potential which may be taken as 34.4 m. v. (average of 33.3 and 35.4 m. v.). The data on electrophoresis and endosmosis for slow and rapid rates of coagulation therefore lead to the conclusion that a given rate of coagulation is characterised by a definite value of true ζ-potential.

It may also be pointed out that for change in the time of coagulation from 10 minutes to 18 hours, the corresponding change in true ζ-potential is quite small (30.7–34.4 m.v.). This is in agreement with our conclusion on silver iodide sol (14) that there exists a critical zone of true ζ-potential for the coagulation of colloids.

lyte mixture used in electrophoretic experiments still contained few colloid particles, and during measurement these particles would coagulate and settle at the boundary introducing much error.

Summary

A thoroughly purified thorium oxide sol (sol-I) has been prepared by continued dialysis for about three months. The electrokinetic potential of this sol for a given slow rate of coagulation has been measured by endosmotic as well as by electrophoretic methods. Correction due to surface conductance has been applied by using an equation of the form $\frac{1}{\zeta_a} = \frac{1}{\zeta} + m\frac{1}{S}$. The true ζ-potential for rapid rate of coagulation obtained from endosmosis has been found to be slightly less than that obtained for the slow rate. Hence it is concluded that there exists a critical zone of true ζ-potential for coagulation of this sol. All these data lead to the conclusion that a given rate of coagulation is characterised by a definite value of true ζ-potential.

Zusammenfassung

Ein extrem gereinigtes Thoriumoxydsol (Sol I) wurde durch dreimonatige Dialyse präpariert. Das elektrokinetische Potential dieses Sols für eine bestimmte langsame Koagulationsgeschwindigkeit wurde sowohl durch endosmotische als auch durch elektrophoretische Messungen bestimmt. Die Korrektur in bezug auf Oberflächenleitfähigkeit erfolgte mittels einer Gleichung von der Form $\frac{1}{\zeta_a} = \frac{1}{\zeta} + m \cdot \frac{1}{S}$. Das wahre Zeta-Potential für große Koagulationsgeschwindigkeit, bestimmt mit Endosmose, erwies sich als etwas niedriger als das für langsame Koagulation. Daraus wird geschlossen, daß ein kritischer Bereich des wahren Zeta-Potentials für die Koagulation dieses Soles existiert. Alle diese Daten zeigen, daß eine gegebene Koagulationsgeschwindigkeit durch einen definierten Wert des wahren Zeta-Potentials charakterisiert ist.

References

1) *Rutgers, A. J.*, Trans. Far. Soc. **35**, 69 (1940).
2) *Bikerman, J. J.*, Trans. Far. Soc. **35**, 154 (1940).
3) *Henry, D. C.*, Proc. Roy. Soc. **133**, 106 (1931).
4) *Overbeek, J. Th. G.*, Advances in Colloid Science, Vol. III (New York 1956).
5) *Booth, F.*, Proc. Roy. Soc., A **203**, 514 (1950).
6) *Ghosh, B. N.*, Trans. Far. Soc. **49**, 1477 (1953).
7) *Ghosh, B. N.* and *S. C. Rakshit*, Science and Culture **18**, 498 (1953).
8) *Ghosh, B. N.*, *S. C. Rakshit* and *D. K. Chattoraj*, Trans. Far. Soc. **50**, 729 (1954).
9) *Ghosh, B. N.*, J. Indian Chem. Soc. **32**, 69 (1955); Naturwiss. **42**, 121 (1955).
10) *Ghosh, B. N.* and *K. C. Ray*, Nature **176**, 1080 (1955).
11) *Booth, F.*, Trans. Far. Soc. **44**, 955 (1948).
12) *Henry, D. C.*, Trans. Far. Soc. **44**, 1021 (1948).
13) *Chattoraj, D. K.*, *K. C. Ray* and *M. L. De*, Naturwiss. **44**, 113 (1957).
14) *Mukherjee, J. N.* and co-workers, Nature **110**, 732 (1922).
15) *Ghosh, B. N.* and *D. K. Chattoraj*, Kolloid-Z. **158**, 45 (1958).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Sodium-Alizarin-3-Sulphonate as a Colloidal Electrolyte

By Anil K. Mukherji and Arun K. Dey

With 2 figures and 1 table

(Received July 20, 1957)

During the study of some metal chelates involving sodium alizarinate, it was reported by several workers that the ratio of metal: alizarin was not in a stoichiometric proportion.

There was a variation in the results obtained by various workers; e. g., *Mayer* and *Bradshaw* (1) and *Leibhafsky* and coworkers (2) and others found the ratio metal: alizarin as 1: 0.8, while *Dorta Schaeppi* et al (3) and *Gubli* and *Jacob* (4) observed a ratio of 1:1. The reason of this divergence of results was regarded by *Larsen* and *Hirozawa* (5) to be due to the hydrolysis of the metal ion.

In our studies (6—10) we found some such divergences, while working with chelates of alizarin-3-sulphonate. It appeared to us, that besides the hydrolysis of the cation, the colloidal nature of the reagent also plays some role, which has been overlooked by previous workers. Sodium alizarin-3-sulphonate in solution consists of sodium ions and an anion of a colloidal micelle of high molecular weight. Thus a solution of the dye is apt to behave as a colloidal electrolyte and does not obey *Beer*'s law especially in concentrated solutions, as is known in the case of many dyes.

It seemed, therefore, interesting to investigate the colloidal nature of sodium alizarin-3-sulphonate, by electrical conductivity measurements and the results are presented in this paper.

Experimental

The electrical conductance of sodium alizarin-3-sulphonate solutions was determined at different dilutions at a temperature of 20°C. The measurements were carried out using a conductivity cell of the dip type, having a cell constant of 0.132. The bridge used was *L. & N. Kohlrausch* slidewire, with an audio-frequency oscillator. The solutions were always freshly prepared in conductivity water, using BDH reagent and were kept immersed in a thermostat before and during measurements.

In fig. 1, the variation of equivalent conductivity with the square root of concentration has been plotted and it will be seen therefrom that the curve is not linear. This shows that the substance investigated does not behave as a true electrolyte.

It was also considered to be of interest to investigate the temperature of zero conductance at different dilutions. The conductivity was determined at five different temperatures.

It may be seen from fig. 2, that with the concentrations the temperature of zero conductance comes to be about —50°C.

From the curves, we have calculated the temperature coefficients of conductivity per degree centrigrade and the values are as recorded in table 1.

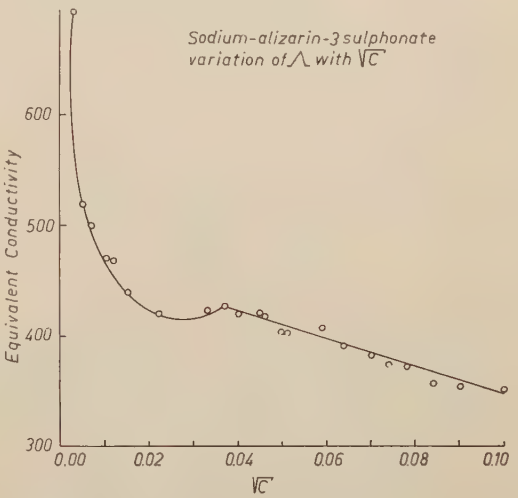


Fig. 1. Vide text

Table 1

Temperature Coefficient of Conductance

Concentration (*M*)	Temperature coefficient per degree centrigrade	Temperature coefficient per 100 of conductance
0.0100	0.046	1.2
0.0050	0.026	1.4
0.0025	0.014	1.5

Discussion

The curve in fig. 1 should have been a straight line, when the system behaves as a true electrolyte and the *Debye-Hückel* equation is applicable. It may further be noted that the temperature coefficient of electrical conductance in the case of electrolytes is usually about 0.02 of the conductance for 10°C rise of temperature. In the case of sodium alizarin-3-sulphonate, however, the temperature coefficient varies from 0.012 to 0.015, showing that the effect of temperature on the system is not so marked. It may be of interest to note that a number of organic

sulphonates behave as colloidal electrolytes (11), and hence it may not be unlikely that sodium alizarin-3-sulphonate also belongs to this class of substances.

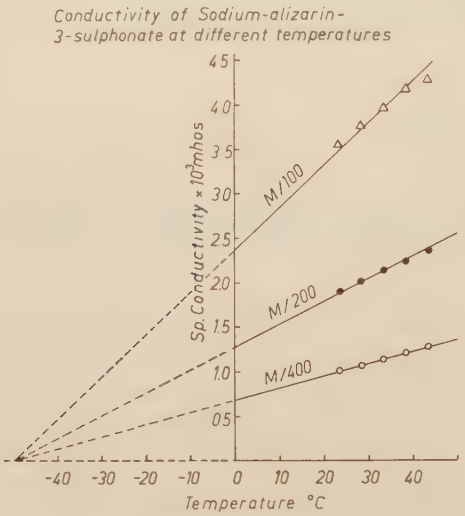


Fig. 2. Vide text

We are of the opinion that in determining the composition of chelate compounds, the colloidal characteristics of the chelating agent, too plays a significant role, and may lead to non-stoichiometric ratios for the composition of chelates. Hence while dealing with this class of chelating agents, it is therefore advisable to work with extremely dilute solutions, where the chelating agent would behave predominantly as a true solution (12).

Summary

During the study of the composition of metal chelates of sodium alizarin-3-sulphonate, it was realized that the colloidal nature of the reagent, especially in concentrated solutions, masks the true composition of the chelate. An investigation of the electrical conductance at various dilutions and temperatures shows that the reagent belongs to the class of colloidal electrolytes. It is recommended that for the study of the composition of chelates involving such chelating agents, extremely dilute solutions should be employed for physicochemical investigation, because under these conditions the reagent would behave as a true electrolyte.

References

1) *Mayer, A.* and *G. Bradshaw*, Analyst **77**, 476 (1952).
2) *Leibhafsky, H. A.* and *E. H. Winslow*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1776 (1936); **69**, 1130 (1947). *J. F. Flagg, H. A. Leibhafsky* and *E. H. Winslow*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3630 (1949).
3) *Dorta Schaeppi, Y., H. Hürzeler* and *W. T. Treadwell*, Helv. Chim. Acta **34**, 797 (1951).
4) *Gubli, O.* and *A. Jacob*, Helv. Chim. Acta **38**, 1026 (1955).
5) *Larsen, E. M.* and *S. T. Hirozawa*, J. Inorg. Nucl. Chem., **3**, 198 (1956).
6) *Mukherji, A. K.* and *A. K. Dey*, J. Indian Chem. Soc. **34**, 461 (1957).
7) *Mukherji, A. K.* and *A. K. Dey*, Proc. Natl. Acad. Sci., India, **26** A, 20 (1957).
8) *Mukherji, A. K.* and *A. K. Dey*, Vijñana Pari. Anu. Patrika, **1**, 23 (1958).
9) *Mukherji, A. K.* and *A. K. Dey*, Z. anal. Chem., **160**, 98 (1958).
10) *Mukherji, A. K.* and *A. K. Dey*, Bull. Chem. Soc., Japan, **33** (1958).
11) *McBain, M. E. L.*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 437 (1941). – *J. W. McBain*, Colloid Science (Boston 1950).
12) *Dey, A. K.*, J. Colloid Sci. **3**, 473 (1948).

Aus dem Forschungsinstitut für Gummi- und Plastetechnologie, Gottwaldov I (Tschechoslowakei)

Vergleich der phenolischen Lösungsmittel für Poly-6-capronamid

Von F. Rybnikář

Mit 2 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 5. April 1958)

Einleitung

Die Viskositätsmessungen von Poly-6-capronamid (6-PA) lassen sich in verschiedenen phenolischen Lösungsmitteln ausführen. Für den Vergleich der Lösungseigenschaften und Lösungsmittelkraft haben wir *o*-Kresol, *m*-Kresol, *p*-Kresol und Phenol gewählt, weil diese am meisten als Löser für Polyamide in Frage kommen.

Experimenteller Teil

Drei Proben von 6-PA mit verschiedenem Molekulargewicht wurden in *o*-Kresol, *m*-Kresol, *p*-Kresol und Phenol bei 50 °C gelöst. Der Wassergehalt dieser Lösungsmittel betrug in allen Fällen 0,1 %. Die Viskositätsmessungen wurden in einem *Ubbelohde*-Verdünnungsviskosimeter mit der Kapillare Nr. Ia und II bei 50 ± 0,05 °C ausgeführt. Die *Hagenbach*-Korrektur für die kinetische Energie wurde berücksichtigt.

Ergebnisse und Diskussion

Durch graphische Extrapolation des linearen Teils der Funktion $\eta_{sp}/c = f(c)$ wurden die $[\eta]$-Werte bestimmt und aus der Gleichung $\eta_{sp}/c = [\eta] + [\eta]^2 K c$ die *Huggins*che Konstante K berechnet. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammen-

gestellt und in Abb. 1 graphisch wiedergegeben.

Tabelle 1

Daten der Viskositätsmessungen

Probe	Lösungsmittel	$[\eta]_{50°C}$ ml/g	K	% Absinken $[\eta]$
8	*m*-Kresol	56,5	0,83	—
	p-Kresol	53	0,87	6,3
	Phenol	50	0,92	11,5
	o-Kresol	47	0,99	16,8
17	*m*-Kresol	116	0,37	—
	p-Kresol	106	0,42	8,5
	Phenol	98	0,54	15,5
	o-Kresol	87,5	0,50	24,5
9	*m*-Kresol	375	0,29	—
	p-Kresol	350	0,31	6,5
	Phenol	327	0,31	12,8
	o-Kresol	300	0,32	20

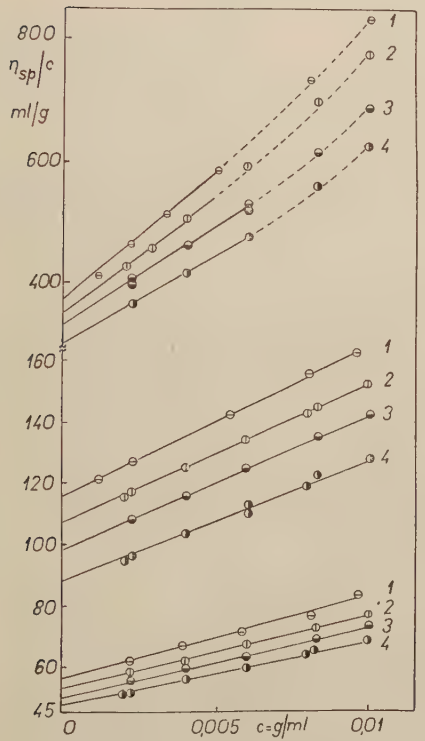


Abb. 1. Verlauf der Funktion $\eta_{sp}/c = f(c)$ für drei Poly-6-capronamidproben mit verschiedenem Molekulargewicht in *m*-Kresol (1), *p*-Kresol (2), Phenol (3) und *o*-Kresol (4)

Da in einem „guten" Lösungsmittel der $[\eta]$-Wert größer und der Wert der Konstante K niedriger als in einem „schlechten" ist, konnten wir die geprüften Lösungsmittel nach sinkender Lösungsmittelgüte in der Reihenfolge *m*-Kresol, *p*-Kresol, Phenol und *o*-Kresol ordnen. In allen diesen Lösungsmitteln ist der K-Wert stark von dem Molekulargewicht abhängig, und zwar auf eine ähnliche Weise, wie es schon bei der Viskosimetrie der Polyamide in Trikresol, Ameisensäure und Schwefelsäure beschrieben wurde (1). Der Verlauf der Abhängigkeit der Konstante K von $[\eta]$ ist in Abb. 2 eingetragen.

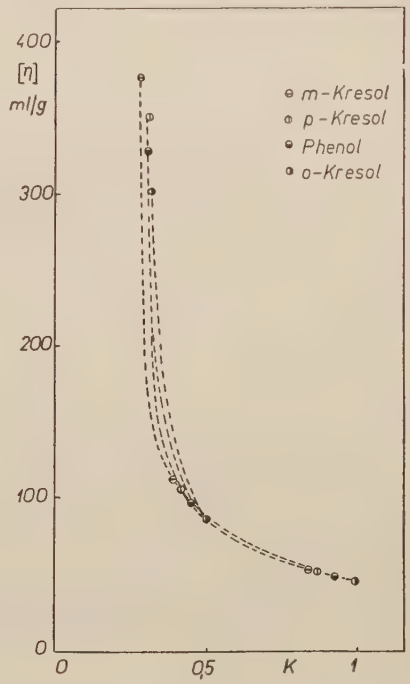


Abb. 2. Verlauf der Abhängigkeit der K-Werte von $[\eta]$ für Poly-6-capronamid in verschiedenen phenolischen Lösungsmitteln

L. Valentine (2) verwendete für die Bestimmung der Wechselwirkung des 66-Nylon mit verschiedenen Lösungsmitteln eine halbempirische Konstante χ_1, die von *Flory* und *Huggins* (3) eingeführt war. Die χ_1-Werte berechnete *Valentine* aus den Angaben über Quellung des im Atomreaktor vernetzten 66-Nylon. Ein Vergleich der χ_1-Werte mit unserer Abschätzung der Lösungsmittelgüte einiger phenolischer Lösungsmittel der Polyamide zeigt eine gute Übereinstimmung in der Wertung mit Hilfe dieser zwei grundsätzlich unterschiedenen Methoden (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2

Vergleich der Lösungsmittelgüte mit χ_1-Werten

Lösungsmittel	Reihenfolge der Lösungsmittelgüte	χ_1
m-Kresol	1	— 0,45
p-Kresol	2	— 0,342
Phenol	3	— 0,225
o-Kresol	4	— 0,128

Die *m*- oder *p*-Substitution des Phenols fördert offenbar die Wechselwirkung Polyamid-Lösungsmittel. Es ist interessant, daß wider Erwartung, *o*-Kresol ein kleineres Lösevermögen als Phenol zeigt.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der viskosimetrischen Angaben wurden einige phenolische Lösungsmittel für Polyamide verglichen. Die Lösungsmittelgüte dieser Lösungsmittel sinkt in der Reihe: *m*-Kresol, *p*-Kresol, Phenol und *o*-Kresol.

Schrifttum

1) *Rybnikář, F.*, Internationales Symposium über makromolekulare Chemie (Prag 1957).
2) *Valentine, L.*, J. Polymer Sci. **23**, 297 (1957).
3) *Flory, P. J.*, J. Chem. Phys. **10**, 51 (1942). — *Huggins, M. K.*, J. Phys. Chem. **46**, 151 (1942).

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie. Düsseldorf

Zur Kinetik des Eindringens und der Verdrängung von Flüssigkeiten in Kapillaren

Von W. Kling und H. Lange

Mit 7 Abbildungen in 8 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 14. Mai 1958)

Einleitung

Benetzungs- und Umnetzungsspannungen spielen in vielen Zweigen der Technik eine bedeutende Rolle. Als Beispiele seien die Flotation, die Erdölgewinnung, die Entwässerung von Farbstoffpasten, die Schädlingsbekämpfung sowie Wasch- und Reinigungsvorgänge genannt. Die Messung dieser Größen beansprucht daher ein beachtliches Interesse.

Eine Methode zur Messung von Benetzungsspannungen ist vor längerer Zeit von *Haller* (7) angegeben worden.

Der von ihm verwendete Apparat besteht im wesentlichen aus einer horizontalen Kapillare, die mit dem einen, rechtwinklig nach unten abgebogenen Ende in ein mit der Flüssigkeit gefülltes Gefäß eintaucht und mit ihr teilweise gefüllt ist. Aus der Geschwindigkeit des Vorrückens und des Zurückweichens des Meniskus als Funktion des hydrostatischen Druckes wird auf die beiden Drucke extrapoliert, bei denen die Vorwärts- und die Rückwärtsbewegung gerade aufhören. Aus der Differenz zwischen diesen beiden Werten und aus der Oberflächenspannung der Flüssigkeit hat *Haller* die Benetzungsspannung berechnet. *Lietz* und *Bach* (11) haben die Methode nachgearbeitet und dabei festgestellt, daß reproduzierbare Werte nur schwierig zu erhalten sind, und daß vor allem die Extrapolation auf die Geschwindigkeit Null wegen des nichtlinearen Kurvenverlaufes nicht frei von Willkür ist. Hierauf soll im folgenden Kapitel noch eingegangen werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es ursprünglich, in analoger Weise auch Umnetzungsspannungen zu messen, und zwar durch Verfolgen der Bewegung eines zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten gebildeten Meniskus in Abhängigkeit vom ausgeübten Druck. Nach dem von *Bartell* und *Osterhof* (2) angegebenen Prinzip sollte diese Methode unter Verwendung einer Hilfsflüssigkeit die Möglichkeit bieten, Benetzungsspannungen auch in den Fällen zu bestimmen, wo der Randwinkel gleich Null ist und die Methode von *Haller* (7) nicht angewendet werden kann. Dieses Ziel verlagerte sich mit dem Fortschreiten der Untersuchungen.

Zunächst hatten Parallelarbeiten gezeigt, daß die Vertikalplattenmethode nach *Guastalla* (6) zur Bestimmung der Benetzungsspannung und nach *Rosano* und *Weill* (15) zur Bestimmung der Umnetzungsspannung im allgemeinen zweckmäßiger ist. Zusätzlich ergaben die hier beschriebenen Untersuchungen aber – zunächst unbeabsichtigt – Beobachtungen über die dynamische Änderung der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen und weiter auch der Benetzungs- bzw. Umnetzungsspannungen, die insbesondere für Waschmittellösungen einer weiteren Verfolgung wert erschienen.

Für die Anwendung der Methode sind zunächst einige mathematische Betrachtungen über die Geschwindigkeit, mit der sich ein Flüssigkeitsmeniskus in einer Kapillare unter bestimmten Einflüssen bewegt, notwendig.

Berechnung der Verschiebungsgeschwindigkeit des Meniskus

A. Eine einzige Flüssigkeit

Eine Kapillare vom Radius r stehe an einem Ende mit einem Vorrat der Flüssigkeit A in Verbindung und sei mit ihr teilweise ausgefüllt. Am Meniskusrand sei eine Randspannung, die zunächst allgemein mit s_A

bezeichnet werden soll, wirksam. Bei endlichem Randwinkel φ ist s_A mit der Benetzungsspannung j_A – Abb. 1a – identisch. Bei vollständiger Benetzung der Kapillare mit der Flüssigkeit, d. h. für $\varphi = 0$ – Abb. 1b –

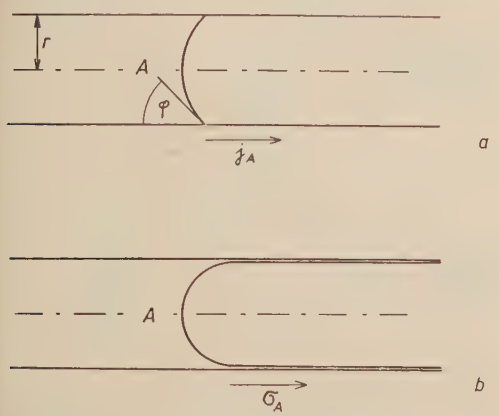


Abb. 1. Flüssigkeit A in einem Kapillarrohr (a) bei teilweiser Benetzung unter dem Randwinkel φ, (b) bei vollständiger Benetzung ($\varphi = 0$).

bedeutet s_A dagegen die Oberflächenspannung σ_A der Flüssigkeit.

Der Randspannung s_A ist ein Kapillardruck

$$p_K = \frac{2\, s_A}{r} \qquad [1]$$

äquivalent. Kommt noch ein äußerer, z. B. hydrostatischer, Druck p hinzu, so ist der Gesamtdruck

$$P = p_K + p\,. \qquad [2]$$

Unter dem Einfluß von P strömt die Flüssigkeit weiter in die Kapillare ein. Nach dem Gesetz von *Hagen-Poiseuille* gilt

$$dV = \frac{\pi \cdot P \cdot r^4}{8\, \eta_A\, l}\, dt, \qquad [3]$$

wobei dV das im Zeitabschnitt dt einströmende Flüssigkeitsvolumen ist. η_A ist die Viskosität der Flüssigkeit und l die Länge des bereits mit der Flüssigkeit ausgefüllten Teiles der Kapillare. Setzt man

$$dV = \pi r^2\, dl$$

ein, so erhält man

$$dl = \frac{P\, r^2}{8\, \eta_A\, l} \cdot dt\,.$$

Hieraus ergibt sich unter Berücksichtigung von [1] und [2] die Geschwindigkeit, mit der sich der Meniskus bewegt, nämlich

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\left(s_A + \frac{p\, r}{2}\right) r}{4\, \eta_A\, l}$$

oder, wenn man die dem Druck p äquivalente Spannung $pr/2$ mit s_p bezeichnet,

$$\frac{dl}{dt} = \frac{(s_A + s_p)\, r}{4\, \eta_A\, l}\,. \qquad [4]$$

Da der Meniskus sich, wie Gl. [4] zeigt, nicht mit konstanter Geschwindigkeit bewegt, hätte man eigentlich noch die Trägheit der Flüssigkeitssäule berücksichtigen müssen. Eine einfache Überschlagsrechnung ergibt jedoch, daß unter allen bei den vorliegenden Versuchen gegebenen Bedingungen die Trägheitskräfte gegenüber den durch die Viskosität bedingten Kräften vernachlässigt werden können. Damit ist zugleich auch gewährleistet, daß die Strömung laminar ist, außer in unmittelbarer Nähe des Meniskus, da dieser das gesetzmäßige Geschwindigkeitsprofil stört. Hierin liegt eine Einschränkung in der Gültigkeit von Gleichung [4] und von analog abgeleiteten Gleichungen, die jedoch um so weniger ins Gewicht fallen, je länger die Flüssigkeitssäule ist.

Integriert man Gleichung [4], so erhält man

$$t = \frac{2\, \eta_A}{(s_A + s_p)\, r}\, l^2\,. \qquad [5]$$

Die Proportionalität zwischen t und l^2 bei konstantem s_p haben *Bell* und *Cameron* (3) für das Einströmen von Wasser in vorgenetzte Glaskapillaren schon vor über 50 Jahren experimentell bestätigt. Bei Abwesenheit eines äußeren Druckes, also bei $s_p = 0$, geht Gl. [5] in die von *Washburn* (18) abgeleitete Beziehung

$$t = \frac{2\, \eta_A}{s_A\, r}\, l^2 \qquad [5a]$$

über. Diese Gleichung wurde von *Peek* und *McLean* (12) durch Messungen mit Wasser in Glaskapillaren verifiziert. *Rideal* (13) sowie *Bosanquet* (4) haben außerdem unter Berücksichtigung der Trägheit der Flüssigkeitssäule noch erweiterte Gleichungen abgeleitet, die für genügend kleine Radien r jedoch in Gleichung [5a] übergehen.

Bei den vorliegenden Versuchen soll s_p als Variable gewählt und die Zeit t gemessen werden, die der Meniskus für einen bestimmten Streckenabschnitt von l_1 bis $l_1 + \Delta l$ gebraucht. Für diesen Fall ergibt sich aus Gl. [4] oder [5]

$$t = \frac{2\, \eta_A}{(s_A + s_p)\, r}\, (2\, l_1\, \Delta l + \Delta l^2).$$

Die mittlere Geschwindigkeit in diesem Abschnitt beträgt

$$u \equiv \frac{\Delta l}{t} = \frac{r}{2\, \eta_A\, (2\, l_1 + \Delta l)}\, (s_A + s_p)\,. \qquad [6]$$

Trägt man u gegen s_p auf, so sollte man demnach eine Gerade erhalten, welche die Abszissenachse bei $s_p = -\, s_A$ schneidet und deren Anstieg durch den Wert des Bruches in Gl. [6] gegeben ist.

Bei der Methode nach *Haller* (7) wird für jede Einzelmessung nicht nur s_p variiert, sondern gleichzeitig auch ein neuer Streckenabschnitt der Kapillare benutzt, also l_1 geändert. Dies dürfte der Grund dafür sein, daß die dabei erhaltenen Kurven nicht linear sind und sich daher auch nicht ohne Willkür auf die Geschwindigkeit Null extrapolieren lassen. Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen entfällt diese Schwierigkeit, da innerhalb einer Meßreihe stets der gleiche Abschnitt benutzt wurde.

Die Linearität der u, s_p-Kurve setzt voraus, daß s_A konstant, also von der Verschiebungsgeschwindigkeit des Meniskus unabhängig ist. Wie später gezeigt wird, trifft dies nur unter bestimmten Voraussetzungen zu.

B. Zwei Flüssigkeiten

Weiterhin ist der Fall zu betrachten, daß die Kapillare von dem einen Ende her mit der Flüssigkeit A, vom anderen mit der mit A nicht mischbaren Flüssigkeit B gefüllt ist. Sei L die ganze Länge der Kapillare und l die Länge des von A erfüllten Teiles, so hat die Flüssigkeitssäule von B die Länge $L-l$. Die Randspannung, die jetzt mit s_{AB} bezeichnet werden soll, ist bei endlichem Randwinkel gleich der Umnetzungsspannung j_{AB}, bei vollständiger Benetzung mit der Flüssigkeit A jedoch gleich der Grenzflächenspannung σ_{AB} zwischen den beiden Flüssigkeiten. In Gl. [3] und den folgenden Gleichungen ist $\eta_A l$ durch $\eta_A l + \eta_B (L - l)$ zu ersetzen. Die der Gl. [4] analoge Gleichung lautet dann

$$\frac{dl}{dt} = \frac{(s_{AB} + s_p) r}{4 [\eta_B L - (\eta_B - \eta_A) l]}. \qquad [7]$$

Diese Gleichung kann auch aus einer von *Templeton* (17) abgeleiteten Beziehung erhalten werden, wenn man die darin vorkommenden Ausdrücke für den Druck gemäß Gl. [1] durch die entsprechenden Randspannungen ersetzt. Aus [7] wird durch Integration zwischen den Grenzen l_1 und $l_1 + \Delta l$ erhalten

$$t = \frac{4}{(s_{AB} + s_p) r} \left[\eta_B L - \frac{\eta_B - \eta_A}{2} (2 l_1 + \Delta l) \right] \Delta l \qquad [8]$$

und die der Gl. [6] analoge Gleichung

$$u = \frac{\Delta l}{t} = \frac{r}{2 [2 \eta_B L - (\eta_B - \eta_A)(2 l_1 + \Delta l)]} (s_{AB} + s_p). \qquad [9]$$

Die Größen des Bruches in dieser Gleichung können bei der Messung konstant gehalten werden. Auch für zwei Flüssigkeiten sollte daher u, gegen s_p aufgetragen, eine Gerade ergeben, welche die Abszissenachse in diesem Falle bei $s_p = -s_{AB}$ schneidet, vorausgesetzt, daß s_{AB} konstant bleibt.

Versuchsanordnung

Die verwendete Apparatur ist in Abb. 2 schematisch dargestellt.

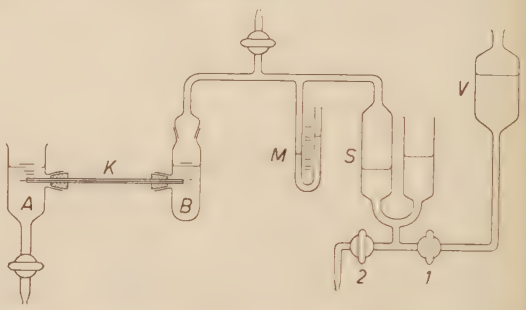


Abb. 2. Schema der Apparatur. Erläuterung s. Text

Die Enden einer kalibrierten, genau horizontal angebrachten Glaskapillare K münden in zwei graduierte Gefäße, von denen das eine mit der Flüssigkeit A gefüllt wird, das andere entweder leer bleibt oder die Flüssigkeit B aufnimmt. Das letztere Gefäß steht mit einem offenen Manometer M und einem zum Konstanthalten des Druckes dienenden, mit Wasser gefüllten weitschenkeligen U-Rohr S in Verbindung. Durch Zulaufenlassen von Wasser aus dem Vorratsgefäß V durch den Hahn 1 kann der Druck in der Apparatur gesteigert, durch Ablaufenlassen aus dem Hahn 2 vermindert werden. Durch Variieren des Druckes kann man erreichen, daß der Meniskus zwischen der Flüssigkeit A und Luft oder zwischen den beiden Flüssigkeiten A und B beliebig nach der einen oder anderen Seite wandert oder stehenbleibt. Bei der Berechnung des Gesamtdruckes p sind außer dem am Manometer abgelesenen Druck p_M noch die hydrostatischen Drucke p_A und p_B der Flüssigkeiten A und B in den Gefäßen zu berücksichtigen. Die Vorzeichen sind durch die Gleichungen im vorhergehenden Kapitel festgelegt: Ein in Abb. 2 nach rechts gerichteter Druck ist positiv anzusetzen. Es gilt also

$$p = -p_M - p_B + p_A .$$

Die Flüssigkeit A war bei den vorliegenden Versuchen meistens Wasser oder eine wäßrige Waschmittellösung; die Flüssigkeit B war ein Öl.

Die Kapillare wurde vor jedem Versuch mit heißer Chromschwefelsäure gereinigt und mit destilliertem Wasser gründlich nachgespült. Das Trocknen geschah durch längeres Durchleiten eines durch je ein Rohr mit $CaCl_2$, Aktivkohle und Glaswolle geleiteten Luftstromes. Alle Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

A. Eine einzige Flüssigkeit

Abb. 3 zeigt Ergebnisse von Messungen mit Wasser und wäßrigen Lösungen von Natriumdodecylsulfat in vorgenetzter Kapillare. Der Meniskus wurde unter verschiedenem Druck wiederholt hin- und her-

bewegt, dabei wurde die für stets den gleichen Streckenabschnitt benötigte Zeit gemessen. Die Kurven geben u als Funktion von s_p an. Bei verdünnten Lösungen konn-

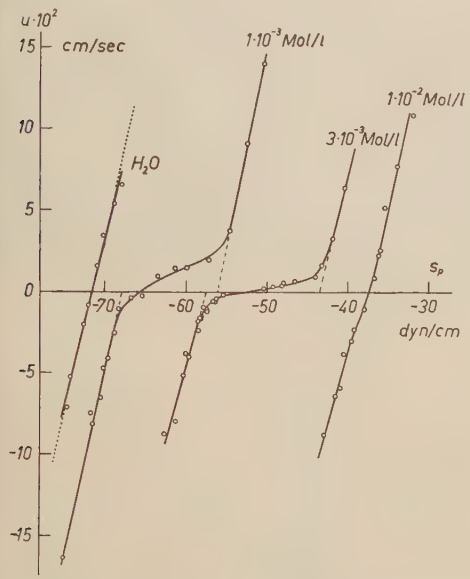


Abb. 3. Geschwindigkeit u der Verschiebung des Meniskus von Wasser und von Natriumdodecylsulfatlösungen in einer vorgenetzten Kapillare als Funktion der angelegten Randspannung s_p. Die punktierte Gerade gibt die theoretische Neigung an. $r = 0{,}0247$ cm, $l_1 = 24$ cm, $\Delta l = 2$ cm

ten einigermaßen reproduzierbare Werte nur erhalten werden, wenn die Richtungsumkehr in einem Abstand von einigen cm von der Meßstrecke vorgenommen wurde, so daß der Meniskus erst nach einem gewissen „Anlaufweg" in die Meßstrecke hineinkam. Die Ursache dieser Erscheinung wird bei der Diskussion der in Tab. 1 beschriebenen Versuche besprochen werden.

Für reines Wasser wird eine Gerade erhalten, wie es Gl. [6] erfordert. Die Abszissenachse wird bei $-s_p = 71{,}6$ dyn/cm geschnitten; dieser Wert entspricht mit hinreichender Genauigkeit der Oberflächenspannung des Wassers. Der Anstieg der Geraden beträgt $du/ds_p = 2{,}04 \cdot 10^{-2}$ cm² dyn^{-1} sec^{-1}, während sich nach Gleichung [6] ein theoretischer Zahlenwert von $2{,}16 \cdot 10^{-2}$ ergibt. Der theoretische Anstieg ist in Abb. 3 punktiert miteingezeichnet. In Anbetracht der erwähnten Einschränkungen für die Gültigkeit der Gleichung ist die Übereinstimmung gut.

Bei den Natriumdodecylsulfat-Lösungen mit den Konzentrationen $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l und $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l werden jedoch keine durchlaufenden Geraden erhalten, die Kurven sind vielmehr in der Nähe der Abszissenachse, also für kleine Verschiebungsgeschwindigkeiten in beiden Richtungen, stark abgeflacht. Für größere Geschwindigkeiten gehen die Kurven wieder in lineare Äste mit dem nach Gl. [6] berechneten Anstieg über.

Die Abflachung dürfte folgendermaßen zu erklären sein: Da die Viskosität so verdünnter Lösungen im Rahmen der Fehlergrenzen gleich der des reinen Wassers gesetzt werden kann, scheiden Viskositätseffekte als Ursache aus. Die Abflachung kann dann nach Gl. [6] nur darauf beruhen, daß in diesem Bereich $s_A = \sigma_A$ nicht konstant ist, sondern sich mit der Verschiebungsgeschwindigkeit des Meniskus ändert. Wie in einer früheren Arbeit (10) ausgeführt wurde, tritt bei benetzter Kapillarenwand am vorrückenden Meniskus wegen der Verkleinerung der Oberfläche des an der Wand haftenden Flüssigkeitsfilms eine vorübergehende Vergrößerung der Oberflächenkonzentration des Natriumdodecylsulfates über das Adsorptionsgleichgewicht hinaus ein und damit auch eine weitere Erniedrigung der Oberflächenspannung σ_A, während umgekehrt am zurückweichenden Meniskus die Oberflächenschicht wegen der Expansion verarmt, so daß σ_A dort vergrößert wird. Das Vorzeichen dieser dynamischen Änderungen von σ_A ist also immer so, daß diese dem äußeren Einfluß, durch den sie hervorgerufen wurden – nämlich der durch das vorgegebene s_p bedingten Kompression der Expansion – entgegengerichtet sind. Der Differentialquotient du/ds_p wird daher kleiner sein, als es bei konstanter Oberflächenspannung σ_A der Fall wäre. Damit ist die Abflachung erklärt. Die linearen Kurvenäste bei großen Geschwindigkeiten für das Eindringen und für die Verdrängung der Flüssigkeiten zeigen, daß sich dort weitgehend konstante dynamische Werte für σ_A einstellen, die durch Extrapolation auf die Abszissenachse – in Abb. 3 durch gestrichelte Gerade markiert – erhalten werden.

Bei einer größeren Konzentration – $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l – ist die dynamische Veränderlichkeit von σ_A so gering, daß die Abflachung der u, s_p-Kurve nur noch schwach angedeutet ist.

Die durch die Schnittpunkte der Kurven für die Natriumdodecylsulfatlösungen mit der Abszissenachse angegebenen Werte für die statische Oberflächenspannung stimmen befriedigend mit den in der Literatur angegebenen Werten, die untereinander ziemlich unterschiedlich sind, überein.

Der Befund, daß sich bei kleinen Konzentrationen – $1 \cdot 10^{-3}$ und $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l – für große Verschiebungsgeschwindigkeiten des Meniskus anscheinend konstante dynamische Werte für σ_A einstellen, ist überraschend. Man hätte eher erwarten sollen, daß der Kurvenast für die Verdrängung der Flüssigkeit sich asymptotisch der Geraden für reines Wasser näherte. Ebenso wäre für das Eindringen eine asymptotische Annäherung an die Kurve für $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l plausibel gewesen, da bei dieser Konzentration die niedrigste mit diesem Stoff erreichbare Oberflächenspannung – etwa 38 dyn/cm – erreicht wird. Eine Erklärung für dieses unerwartete Verhalten kann noch nicht gegeben werden.

Messungen über das Einströmen von reinem Wasser in trockene Kapillaren bei konstantem hydrostatischem Druck ergaben, daß die Geschwindigkeit geringer ist als bei vorgenetzten Kapillaren – s. Tab. 1 –, in Übereinstimmung mit *Rosana* und *Gustalla* (14). Diese Verzögerung weist auf eine Benetzungshysterese des Wassers an trockenem Glas hin.

Tabelle 1

Radius der Kapillare $r = 0{,}0247$ cm. Streckenabschnitt $l_1 = 14$ cm, $\Delta l = 15$ cm. $s_p = 3{,}50$ dyn/cm. t_1 gibt die Zeit für das Eindringen in die trockene Kapillare an, t_2 in die unter schnellem Rückzug (ca. 1 sec) und t_3 in die unter langsamem Rückzug (ca. 4 min) vorgenetzte Kapillare. Für t_1 sind je zwei Einzelmessungen angegeben, für t_2 und t_3 Mittelwerte mehrerer Messungen

Flüssigkeit	t_1 sec		t_2 sec	t_3 sec
Wasser	17,8	18,6	7,0	—
Na-Dodecylsulfat $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l	16,5	16,8	9,6	16,4
Na-Dodecylsulfat $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l	16,8	17,2	12,3	13,8

Für wäßrige Lösungen von Natriumdodecylsulfat ist die Eindringgeschwindigkeit in die trockene Kapillare geringfügig größer als für reines Wasser. Ein Vergleich mit der Geschwindigkeit in der vorgenetzten Kapillare ist nicht so eindeutig möglich wie bei reinem Wasser, da hier die Geschwindigkeit davon abhängt, ob die Flüssigkeitssäule nach dem Vornetzen schnell oder langsam herausgezogen wurde. Das hat eine ähnliche Ursache wie die Abflachung der Kurven in Abb. 3, nämlich Verarmung der Oberflächenschicht des die Kapillarwand benetzenden Flüssigkeitsfilms, die um so stärker ist, je schneller der Rückzug erfolgt. Andererseits ist auch hier zu berücksichtigen, daß beim Eindringen der Flüssigkeit die Oberflächenschicht komprimiert wird, was eine Herabsetzung von σ_A zur Folge hat. Das muß sich besonders dann bemerkbar machen, wenn der Film vorher nur wenig verarmt war, also nach langsamem Herausziehen. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, ist der durch schnelles oder langsames Herausziehen verursachte Unterschied der Geschwindigkeit bei der verdünnteren Lösung beträchtlich, bei der konzentrierteren jedoch geringfügig, was nach den in Abb. 3 dargestellten Ergebnissen auch zu erwarten war.

Die hier beschriebenen Effekte sind auch der Grund dafür, warum bei der Ermittlung der u, s_p-Kurven für verdünnte Lösungen der bereits erwähnte „Anlaufweg" eingehalten werden muß.

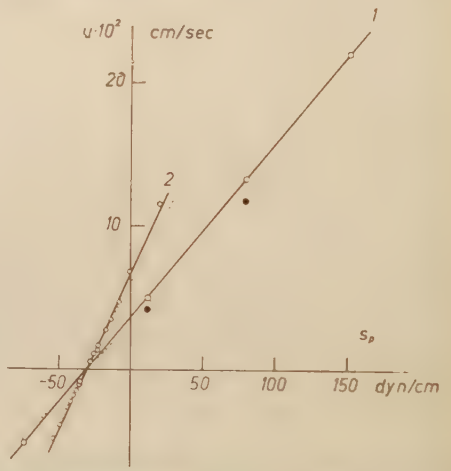


Abb. 4. Geschwindigkeit u der Verschiebung des Meniskus von Paraffinöl als Funktion der angelegten Randspannung s_p. Kurve 1: $r = 0{,}0247$ cm, $l_1 = 14{,}8$ cm, $\Delta l = 16{,}8$ cm, $\eta_A = 0{,}233$ P. Kurve 2: $r = 0{,}0407$ cm, $l_1 = 6$ cm, $\Delta l = 2$ cm, $\eta_A = 0{,}765$ P. Offene Kreise: Vorgenetzte Kapillare. Geschlossene Kreise: Trockene Kapillare. Die punktierten Geraden geben die theoretische Neigung an

Abb. 4 zeigt Messungen mit zwei verschiedenen Paraffinölen. Die u, s_p-Kurven bei vorgenetzten Kapillaren sind exakt linear; ihr Anstieg ist jedoch ein wenig steiler als der nach Gl. [6] berechnete, der durch die punktierten Geraden gekennzeichnet ist. Die Geschwindigkeit beim Einströmen in die trokkene Kapillare ist nur wenig geringer als bei vorgenetzter Kapillare. Die Meßpunkte liegen auf der theoretischen Geraden. Es tritt also hier keine wesentliche Benetzungshysterese auf.

B. Zwei Flüssigkeiten

Bei einem Teil der Versuche wurde die Kapillare mit der wäßrigen Phase vorgenetzt. Dazu wurde sie zuerst mit Öl ge-

füllt. Beim darauffolgenden Einströmenlassen von Wasser oder einer wäßrigen Lösung wurde das Öl unter erkennbarem endlichem Randwinkel vollständig verdrängt. Beim erneuten Eindringen von Öl blieb dann ein beständiger wäßriger Film an der Kapillarenwand zurück. Der Film blieb während der Versuchsdauer stabil. Das von *Kussakow* und *Mekenitzkaja* (9) an Filmen wäßriger Elektrolytlösungen mit Heptan als zweiter Flüssigkeit beobachtete Aufreißen trat während der Dauer eines Versuches nicht ein. Unmittelbar nach der Vornetzung wurde mit den Messungen begonnen.

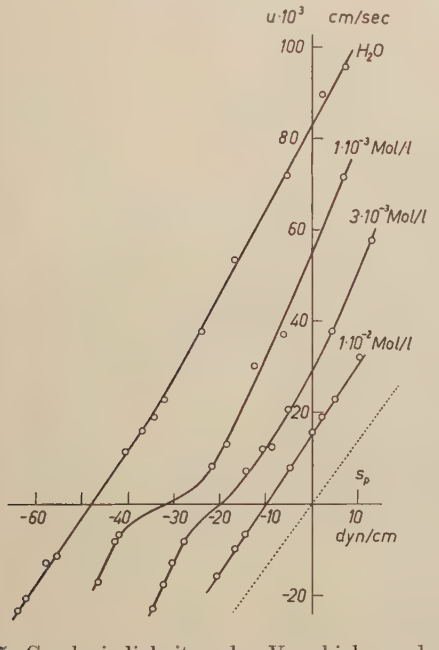


Abb. 5. Geschwindigkeit u der Verschiebung des Meniskus zwischen Wasser oder Natriumdodecylsulfatlösung und Paraffinöl in einer mit der wäßrigen Phase vorgenetzten Kapillare als Funktion der angelegten Randspannung s_p. Die punktierte Gerade gibt die theoretische Neigung an. $r = 0{,}0411$ cm, $l_1 = 20$ cm, $L = 30$ cm, $\Delta l = 2$ cm, $\eta_B = 0{,}826$ P

Abb. 5 zeigt die Ergebnisse an Wasser sowie an wäßrigen Lösungen von Na-Dodecylsulfat mit Paraffinöl. Bei reinem Wasser ist der Kurvenverlauf in grober Annäherung linear, jedoch ist der Anstieg etwas steiler als der nach Gl. [9] berechnete, welcher durch die punktierte Gerade wiedergegeben wird. Auch die mit Natriumdodecylsulfat $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l erhaltene Gerade ist um ein Geringes steiler, als der Berechnung entspricht. Hierin machen sich offenbar die erwähnten Abweichungen vom *Hagen-Poiseuille*schen Gesetz bemerkbar. Aus den Schnittpunkten der Geraden für Wasser und für $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Natriumdodecylsulfat ergeben sich für die Grenzflächenspannungen σ_{AB} die Werte 48 dyn/cm und 9,5 dyn/cm. Sie stimmen mit den hierfür bekannten Werten befriedigend überein. Bei den kleineren Konzentrationen werden Kurven mit Abflachungen in der Nähe der Abszissenachse beobachtet. Hier macht sich also ebenfalls der Einfluß von Expansion und Kompression auf σ_{AB} bemerkbar. Allerdings ist die Abflachung weniger ausgeprägt als bei den in Abb. 3 wiedergegebenen Messungen ohne Öl. Das steht in Übereinstimmung mit der bekannten Tatsache, daß die statische Grenzflächenspannung zwischen verdünnten Lösungen langkettiger Salze und organischen Flüssigkeiten erheblich schneller erreicht wird als die statische Oberflächenspannung derselben Lösungen – s. z. B. *Alexander* (1). Eine genaue Bestimmung der Schnittpunkte dieser beiden Kurven mit der Abszissenachse und damit der statischen Werte von σ_{AB} ist aus den gemessenen Punkten nicht möglich.

Während bei den soeben beschriebenen Messungen eine Bewegung des Meniskus nur eine Änderung der Größe der Grenzfläche Öl-Wasser hervorruft, ohne daß an der Glasoberfläche eine Umnetzung oder irgendein anderer Vorgang abläuft, ist es bei dem ersten Einströmen der wäßrigen Phase in eine mit Öl gefüllte Kapillare, das bei den folgenden Versuchen verfolgt wird, umgekehrt; es findet nur eine Umnetzung unter endlichem Randwinkel statt, während die Grenzfläche Wasser/Öl zwar verschoben wird, aber in ihrer Größe unverändert bleibt.

In Abb. 6 sind Messungen der beiden Vorgänge an Wasser und an Natriumdodecylsulfatlösungen mit Paraffinöl nebeneinander dargestellt. Die Meßpunkte entlang der ausgezogenen Geraden A beziehen sich auf das erste Einströmen in die ölgefüllte Kapillare unter Umnetzung. Die anderen, durch gestrichelt gezeichnete Kurven verbundenen Punkte stellen die darauffolgenden Messungen, also solche nach Bildung eines wäßrigen Films dar. Es zeigt sich das überraschende Ergebnis, daß die Meßpunkte für die Umnetzung, unabhängig davon, ob reines Wasser oder eine mehr oder weniger konzentrierte Natriumdodecylsulfatlösung verwendet wird, im wesentlichen auf einer einzigen Geraden liegen. Das bedeutet, daß die Geschwindigkeit der Umnetzung im vorliegenden Fall durch Netzmittel nicht meßbar beeinflußt wird. Die Verlängerung der Geraden A auf die Abszissenachse deutet auf eine schwach positive Umnetzungsspannung von etwa

1–2 dyn/cm. Die Streuungen der Meßpunkte werden zwar mit abnehmendem s_p stärker, lassen aber keinen bestimmten Gang mit der Konzentration erkennen.

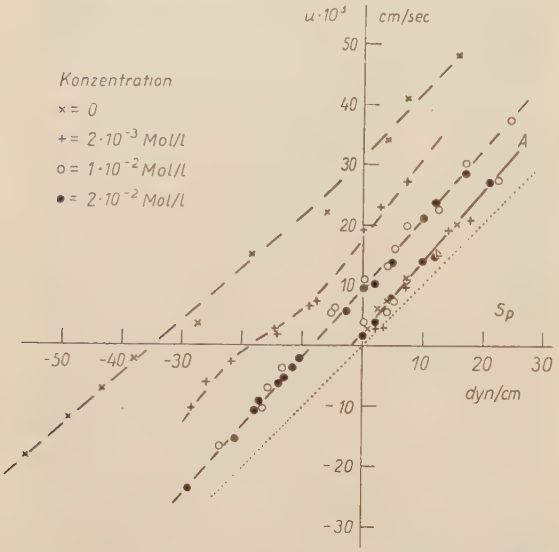


Abb. 6. Geschwindigkeit u der Verschiebung des Meniskus zwischen Wasser oder Natriumdodecylsulfatlösung und Paraffinöl als Funktion der angelegten Randspannung s_p. Ausgezogene Kurve: Verschiebung unter Umnetzung. Unterbrochene Kurven: Kapillare mit der wäßrigen Phase vorgenetzt. Die punktierte Gerade gibt die theoretische Neigung an. $r = 0{,}0384$ cm, $l_1 = 12$ cm $L = 25$ cm, $\Delta l = 1$ cm, $\eta_B = 0{,}765$ P

Es sei hier auch erwähnt, daß *Eley* und *Pepper* (5) aus der Geschwindigkeit des Einströmens von Wasser in eine mit Paraffinöl gefüllte Glaskapillare eine Umnetzungsspannung von 22 dyn/cm erhalten haben. Eigene, noch unveröffentlichte Versuche mit Glasplättchen nach der Vertikalplattenmethode haben ergeben, daß die erhaltenen Werte stark von der Art der Trocknung des Glases abhängig sind.

Bei der nächsten Versuchsreihe wurde an Stelle des unpolaren Paraffinöls ein Öl mit polaren Gruppen verwendet, und zwar Olivenöl. Die in diesem Fall etwas weniger übersichtlichen Ergebnisse sind in Abb. 7 aufgetragen. Auch hier sind – ebenso wie in Abb. 6 – die Meßpunkte, die sich auf eine Verschiebung des Meniskus unter Umnetzung beziehen, durch ausgezogene Kurven miteinander verbunden, die nach Bildung eines wäßrigen Films erhaltenen Punkte hingegen durch gestrichelte Kurven. Bei reinem Wasser findet in beiden Richtungen Umnetzung unter erkennbarem endlichem Randwinkel statt. Es ergeben sich zwei getrennte Kurvenäste, einer (A) für das Vordringen, ein anderer (B) für das Zurückweichen von Wasser. Kurve A trifft die Abszissenachse unter positivem, Kurve B unter negativem Vorzeichen. Da am Schnittpunkt mit der Abszissenachse $s_p = -j_{AB}$ gilt, so folgt daraus, daß die

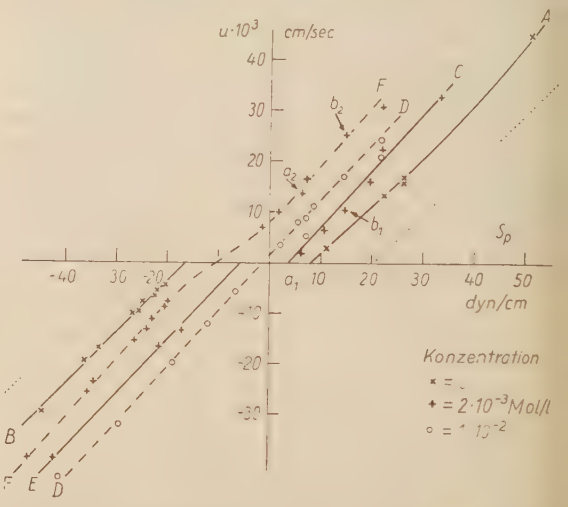


Abb. 7. Geschwindigkeit u der Verschiebung des Meniskus zwischen Wasser oder Natriumdodecylsulfatlösung und Olivenöl als Funktion der angelegten Randspannung s_p. Ausgezogene Kurven: Verschiebung unter Umnetzung. Unterbrochene Kurven: Kapillare mit der wäßrigen Phase vorgenetzt. Die punktierten Geraden geben die theoretische Neigung an. $r = 0{,}0384$ cm, $l_1 = 12$ cm, $L = 25$ cm, $\Delta l = 1$ cm, $\eta_B = 0{,}856$ P

Umnetzungsspannung j_{AB} beim Vorrücken negatives, beim Zurückweichen positives Vorzeichen hat. Bei mehrmals wiederholtem Eindringen von Wasser ist j_{AB} ebenso groß wie beim ersten Mal. Nur wenn die Kapillare lange Zeit, z. B. eine Woche, mit Wasser in Berührung gestanden hat, bleibt nach dem Einströmen von Olivenöl ein wäßriger Film an der Kapillarenwand zurück. Bei einer Natriumdodecylsulfatlösung von $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l ist das Verhalten ganz ähnlich wie bei den vorhergehenden Versuchen mit Paraffinöl. Beim ersten Eindringen in die ölgefüllte Kapillare (2 Meßpunkte am Kurvenast C in Abb. 7) findet Umnetzung statt. Beim Zurückziehen bleibt ein wäßriger Film zurück; die danach ausgeführten Messungen ergeben die Gerade D, deren Schnittpunkt mit der Abszissenachse die Grenflächenspannung σ_{AB}, die hier einen sehr kleinen Wert – etwa 1 dyn/cm – hat, angibt. Eine Natriumdodecylsulfatlösung von geringerer Konzentration – $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l – verhält sich zunächst ähnlich wie reines Wasser: Läßt man nach dem ersten Einströmen (Meßpunkte an der Kurve C) die Lösung wieder zurückweichen, so bleibt kein wäßriger Film zurück, sondern es findet Umnetzung unter sichtbarem Randwinkel statt (Kurve E). Die Verlängerungen

der beiden Kurven C und E auf die Abszissenachse sind allerdings im Vergleich zu den Kurven A und B für reines Wasser näher aneinandergerückt; die Benetzungshysterese ist also durch das Dodecylsulfat verringert. Wenn man den Meniskus einige Male hin- und herbewegt, kommt es schließlich zur Bildung eines wäßrigen Films; die dann ausgeführten Messungen ergeben die Kurve F.

Die Beobachtung, daß beim ersten Zurückweichen der wäßrigen Lösung noch kein Film zurückbleibt, wohl aber nach mehrfach wiederholtem Benetzen mit der Lösung, zeigt, daß die Benetzbarkeit der Glasoberfläche sich bei diesem Vorgang allmählich ändert. Das kommt noch deutlicher darin zum Ausdruck, daß bei wiederholtem Einströmen der wäßrigen Lösung unter konstantem s_p die Geschwindigkeit nach jedem Mal ansteigt, schon bevor es zur Bildung eines wäßrigen Filmes kommt. Als Beispiel seien die in der folgenden Tabelle zusammengestellten beiden Meßreihen angeführt.

Tabelle 2

Mehrfach wiederholtes Eindringen einer Natriumdodecylsulfatlösung $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l in eine mit Olivenöl gefüllte Glaskapillare unter konstantem Druck. $r = 0{,}0384$ cm, $l_1 = 12$ cm, $L = 25$ cm, $\Delta l = 1$ cm. Die letzte Messung in jeder der beiden Versuchsreihen wurde ausgeführt, nachdem sich ein wäßriger Film an der Kapillarenwand gebildet hatte. Die zu a_1, a_2, b_1, b_2 gehörenden Meßpunkte sind in Abb. 7 ebenso bezeichnet

	Reihenfolge des Eindringens	s_p dyn/sm	t sec	$u \cdot 10^3$ cm/sec	Punkte der Abb. 7
Versuch a	1.	6,1	517	1,9	a_1
	2.	6,1	215	4,7	
	3.	6,1	169	5,9	
	4.	6,1	155	6,5	
	(Film) 5.	6,1	72,4	13,8	a_2
Versuch b	1.	14,7	95,7	10,4	b_1
	2.	14,7	70,7	14,1	
	3.	14,7	55,2	18,1	
	(Film) 4.	14,7	39,5	25,3	b_2

Aus den Kurvenästen A und C in Abb. 7 ist zu entnehmen, daß für das Eindringen der wäßrigen Phase bei Anwesenheit von Natriumdodecylsulfat die Geschwindigkeit u bei gegebenem s_p größer und die Benetzungsspannung j_{AB} weniger negativ ist als bei reinem Wasser. Während j_{AB} für das Eindringen von reinem Wasser etwa -8 dyn/cm beträgt, ergibt sich für Natriumdodecylsulfatlösungen bei beiden untersuchten Konzentrationen ungefähr -4 dyn/cm. Beim Zurückweichen der wäßrigen Phase gibt Kurve B für reines Wasser $j_{AB} = 16$ dyn/cm und Kurve E für $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Natriumdodecylsulfat $j_{AB} = 6$ dyn/cm an. Für $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l kann über j_{AB} beim Zurückweichen wegen der Bildung eines wäßrigen Films nur die Aussage $j_{AB} \geqq \sigma_{AB}$ gemacht werden.

Vergleich mit anderen Methoden

Wie in der Einleitung erwähnt, ist nicht beabsichtigt, die beschriebene Kapillarenmethode allgemein als Verfahren zur Messung von Oberflächen-, Grenzflächen-, Benetzungs- oder Umnetzungsspannungen – σ_A, σ_{AB}, j_A oder j_{AB} – zu empfehlen. Auch zur bloßen Beobachtung der durch Expansion oder Kontraktion der Oberfläche verursachten Änderungen der genannten Spannungen gibt es einfachere Wege, z. B. die früher veröffentlichte Methode der geneigten Kapillare (10) – s. hierzu auch (16) –, die in der dort beschriebenen Form allerdings nur für Grenzflächen Flüssigkeit/Luft anwendbar ist.

Das in der vorliegenden Veröffentlichung beschriebene Verfahren hat demgegenüber jedoch den Vorzug, daß man alle genannten Größen – nämlich σ_A und j_A für Systeme Flüssigkeit/Luft, σ_{AB} und j_{AB} für Systeme aus zwei flüssigen Phasen –, und zwar sowohl ihre statischen als auch ihre dynamischen Werte in einer einzigen Apparatur ermitteln kann. Die damit erhaltenen Kurven demonstrieren unmittelbar, welche Zusammenhänge zwischen diesen Größen bestehen und in welcher Weise sie bei der Benetzung, vor allem aber bei der Umnetzung nacheinander eine Rolle spielen. In Ergänzung älterer Überlegungen (8, 10) zeigen die neuen Versuche besonders anschaulich, daß bei der Kinetik des Eindringens oder der Verdrängung von Flüssigkeiten in Kapillaren bei Anwesenheit grenzflächenaktiver Stoffe die dynamischen Änderungen der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung unbedingt berücksichtigt werden müssen.

Unserer Mitarbeiterin Fräulein Hildegard *Schanze* möchten wir an dieser Stelle für die verständnisvolle Ausführung der Versuche herzlich danken.

Zusammenfassung

Im Laufe von Versuchen, die von *Haller* angegebene Methode zur Messung der Benetzungsspannung auf wäßrige Lösungen oberflächenaktiver Stoffe anzuwenden und sie durch Hinzunahme einer Hilfsflüssigkeit auch im Fall vollständiger Benetzung der Kapillarenwand durch die Lösung brauchbar zu machen, ergaben sich neue, anschauliche Beobachtungen über die dynamische Veränderlichkeit der Oberflächen- und Grenzflächenspannung von Lösungen oberflächenaktiver Stoffe, sowie über den Einfluß dieses Effektes auf die Geschwindigkeit des Eindringens und der Verdrängung der wäßrigen Phase in Glaskapillaren. Ferner wurden

neue Befunde und klarere Vorstellungen über die Benetzungs- und Umnetzungsspannung erhalten, insbesondere über ihre Kinetik und ihre Änderung bei wiederholter Umnetzung.

Schrifttum

1) *Alexander, A. E.*, Trans. Faraday Soc. **37**, 15 (1941).
2) *Bartell, F. E.* und *H. J. Osterhof*, Z. physik. Chem. **130**, 715 (1927); Ind. Eng. Chem. **19**, 1277 (1927).
3) *Bell, J. M.* und *F. K. Cameron*, J. Phys. Chem. **10**, 658 (1906).
4) *Bosanquet, H.*, Phil. Mag. **45**, 525 (1923).
5) *Eley, D. D.* und *D. C. Pepper*, Trans. Faraday Soc. **42**, 697 (1946).
6) *Guastalla, J.* und *L. Guastalla*, Compt. Rend. **226**, 2054 (1948).
7) *Haller, W.*, Kolloid-Z. **54**, 7 (1931).
8) *Kling, W.* und *H. Lange*, Kolloid-Z. **142**, 1 (1955).
9) *Kussakow, M. M.* und *L. I. Mekenitzkaja*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **107**, 715 (1956).
10) *Lange, H.*, Kolloid-Z. **136**, 136 (1954).
11) *Lietz, G.* und *A. Bach*, Unveröffentlichte Versuche aus dem Laboratorium der Böhme Fettchemie GmbH (1944).
12) *Peek, R. L.* und *D. A. McLean*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **6**, 85 (1934).
13) *Rideal, E. K.*, Phil. Mag. **44**, 1152 (1922).
14) *Rosano, H. L.* und *J. Gustalla*, Compt. Rend. **230**, 628 (1950).
15) *Rosano, H. L.* und *M. Weill*, Amer. Dyest. Rep. **42**, 227 (1953).
16) *Signer, R.* und *K. Berneis*, Makromol. Chem. **8**, 268 (1952).
17) *Templeton, C. C.*, J. Petroleum Technol. **6**, 37 (1954).
18) *Washburn, E. W.*, Phys. Rev. **17**, 374 (1921).

Bemerkung zur Arbeit

Bestimmung der Haftfähigkeit von Flüssigkeiten an festen Körpern mit der Abreißwinkelmethode. II

Von A. Buzágh und E. Wolfram (Budapest)

Kolloid-Z. **157**, 50 (1958)

(Eingegangen am 6. Juni 1958)

Infolge der erschwerten Zugänglichkeit mancher amerikanischen Zeitschriften in den diesbezüglichen Jahrgängen ist uns die Arbeit von *J. J. Bikerman*: "Sliding of drops surfaces of different roughnesses" (J. Colloid Sci. **5**, 349 (1950)) bedauerlicherweise erst nach dem Erscheinen unserer Abhandlung bekannt geworden. Indem sich *J. J. Bikerman* in seiner Arbeit dem Wesen nach mit demselben Effekt beschäftigt, den wir beschrieben haben, möchten wir seine Priorität hiermit an dieser Stelle anerkennen.

Unsere Deutung ist etwas anders.

A. Buzágh und *E. Wolfram*

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität****. Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller****, Marburg L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

The Reaction of Paraphenylenediamine Developer on Photographic Emulsions

By Rama Shanker Rai

(Received January 15, 1958)

While studying the stability, coagulation and exposure of halogen silver sols *Schwarz* and *Urbach* and *Lottermoser* and *Stendel* (1) postulated that negatively charged halide layers are formed on the surface of silver halide particles due to presence of excess of bromide (2). This idea was further extended and supported by *Gurney* and *Mott* (3).

On exposure of light an electron is removed from the silver particle, which is extremely dispersed in silver halide (4) and is reduced during development. During development p_H of the developer plays significant role (5). The velocity of development and the zeta-potential (6) changes with the p_H of the solution. It has been observed that acid is formed during the development, but the p_H changes are not very much significant due to the excess of alkali (sodium sulphite) and buffer action of glycine. *Michaelis* contended the formation of a charged radical and *James* also supported this view (7). *James* and *Vanselow* (8) demonstrated chromatographically that paraphenylenediamine is greatly adsorbed during development.

Rai and *Ghosh* (9) in a number of publications have shown that negatively charged sol of stannic oxide generates acid during its coagulation. Our theory for

The acid generation for negative colloids can be applicated to this case, because the emulsion contains a negatively charged colloid (loc. cit.). Paraphylenediamine forms a positively charged radical, which neutralizes the negative charge on the bromide radical and having sufficient activation energy is capable of forming metallic silver. This results in the formation of HBr, but it is neutralized as soon as it is formed by alkaline sodium sulphite, which also retards the oxidation and formation of the analogue of quinhydrone or quinimine radicals.

References

1) *Schwarz, G.* and *F. Urbach*, Z. Wiss. Photogr. **31**, 79 (1932). –*A. Lottermoser* and *R. Stendel*, Kolloid-Z. **82**, 319; **83**, 37 (1938).

2) *Davies, K. N.* and *A. K. Halliday*, Trans. Farad. Soc. **48**, 1061 (1952). –*R. M. Evans* and *W. T. Hauson*, Phot. J. **77**, 479 (1937).

3) *Gurney, R. W.* and *F. Mott*, Proc. Roy. Soc. **164** A, 151 (1938).

4) *Arrens* and *Eggert*, Z. Elektrochem. **35**, 728 (1929).

5) *Bürki, F.* and *U. Ostwald*, Helv. Chim. Acta **32**, 30 (1939).

6) *Desalme, J.*, Rev. Chim. Ind. **21**, 13 (1910).

7) *Michaelis, L.* and *M. P. Schubert*, Chem. Rev. **22**, 437 (1938). –*T. H. James*, J. Phys. Chem. **43**, 701 (1939).

8) *James, T. H.* and *W. Varselow*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2374 (1952); ibid. **58**, 896 (1954).

9) *Rai, R. S.* and *S. Ghosh*, Kolloid-Z. **154**, 146 (1957).

An Extension of the Adsorption Relation of *J. J. Thomson*

Comparison with the *Gibbs* Adsorption Theorem

*By Leendert de Witte (Lagune Beach, Calif., USA)**)

With 1 figure

(Received April 19, 1958)

The thermodynamical derivation of the *Gibbs'* adsorption equation was first presented in 1878. Ten years later *J. J. Thomson* (1) formulated another expression for surface concentrations of solutions. *Adam* (2) states that the relation given by *Thomson* is the *Gibbs* adsorption equation written in a somewhat different form. Actually *Thomson* considers only a two component system and the relationship derived by him is *completely different* from the *Gibbs* differential equation. *Thomson* observes that at equilibrium the variations of the potential energy upon the transfer of a small amount dm of solute from the bulk phase to the surface must be zero. Analytically he expresses this by:

$$RT \ln \frac{m_L}{m_0} - A \frac{d\gamma}{d\xi} = 0 \quad \text{or} \quad \frac{m_L}{m_0} = e^{(A/RT)(d\gamma/d\xi)} \qquad [1]$$

where m_0 and m_L are the number of mols of solute per unit volume in the surface and the bulk phase respectively, and ξ is the total number of mols of solute in the surface phase, so that $\xi = Atm_0$, if t denotes the thickness of the surface layer. The quantity $\frac{d\gamma}{dm_0}$ is the derivative of surface tension with respect to surface concentration. Equation [1] ignores effects of the finite volume of the molecules but is otherwise straight forward. Since the surface layer has a very small physical thickness, the volume of the individual molecules and the number of available places for adsorbed molecules are of importance in establishing the equilibrium distribution. The effect of these parameters can be taken into account in a manner quite similar to that used in the treatment of the diffuse double layer at electrically charged surfaces (3):

Let us consider a simple system of a solvent and a single solute.

Let φ denote the work necessary to bring one solute molecule from the bulk solution into the surface layer and transfer an equivalent volume of water back to the bulk liquid, i. e., φ is the difference in the potential energy of the adsorbed species in the two states under consideration. Further denote by:

n_1 the number of adsorbed solute molecules in the surface layer per cm² of surface area (for the equilibrium condition),

n_2 the number of solute molecules per cm³ of solution,

z_1 the maximum number of available spaces for adsorbed solute molecules in the surface layer of thickness δ, per cm² of surface area.

z_2 the maximum number of available spaces for solute molecules in the bulk solution per cm³.

If we contemplate the motion of a single solute molecule over a large period of time and denote by t_1 the time it spends in the surface layer and by t_2 the time spent in the bulk solution we would find, when $\varphi = 0$, the ratio t_1/t_2 to be simply proportional to the places available:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{z_1 - n_1}{z_2 - n_2}.$$

When φ is not zero this time ratio has to be multiplied according to the *Boltzmann* distribution law by $e^{-\varphi/kT}$ so that we have:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{(z_1 - n_1)\, e^{-\varphi/kT}}{z_2 - n_2}.$$

Since t_1/t_2 has the same value for all solute molecules, we find if we consider all molecules at a given moment, rather than one molecule over a long period of time, that $t_1/t_2 = n_1/n_2$. Combining the last two expressions gives:

$$\frac{(z_1 - n_1)\, e^{-\varphi/kT}}{z_2 - n_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad \text{or} \quad n_1 = \frac{z_1}{1 + (z_2/n_2 - 1)\, e^{\varphi/kT}}. \qquad [2]$$

The change in potential energy, when transferring a small number δn_1 molecules to the surface is $\frac{\partial \gamma}{\partial n_1} \delta n_1$,

*) 1898 Temple Hills Drior, Lagune Beach, Calif. (USA).

so that with $\delta n_1 = 1$ and the transfer taking place under equilibrium conditions we have: $\varphi = \frac{d\gamma}{dn_1}$ and substitution into [2] gives:

$$n_1 = z_1 \Big/ \left[1 + (z_2/n_2 - 1)\, e^{\frac{d\gamma/dn_1}{kT}}\right] \qquad [3]$$

Equation [3] can be solved for n_1 by a finite difference process if the relation between γ and n_2 is given. The maximum number of available spaces for solute molecules in the surface, can be obtained from experiments of the type performed by *Langmuir* (4). The maximum number of available spaces for solute molecules in the bulk solution, z_2, can be calculated from the density of the solution at any given concentration. z_2 will vary slightly with concentration.

When calculating concentration distributions due to an external field, and defining φ as the potential in such field, the *Boltzmann* distribution law is valid only for dilute solutions, where molecular interactions can be neglected. In our case, however, the surface force field comprises all for the forces of mutual interactions and φ expresses the resultant potential due to these forces. In this field therefore the molecules behave as ideal particles except for their finite volumes, which have been taken into account by using *Stern's* consideration of available spaces. Equation [3] is similar to relation [1] as derived by *J. J. Thomson* except that proper account has been taken of the finite volume of the solute molecules and the number of available spaces in the surface and in the solution.

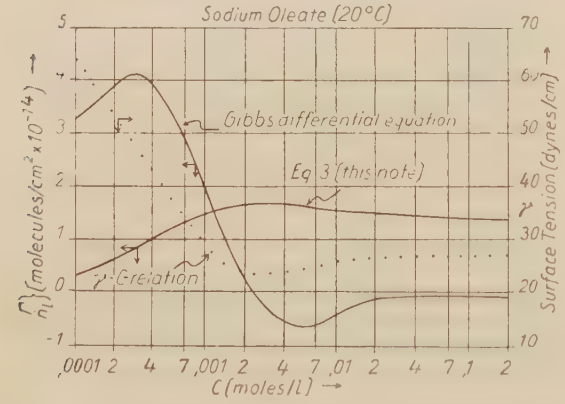


Fig. 1. Numerical comparison of *Gibbs'* differential equation and extension of *J. J. Thomson's* adsorption relation

Fig. 1 shows a numerical comparison of the surface concentrations of a sodium oleate solution as calculated from the *Gibbs'* differential equation and relation [3] derived in this note. It is realized that especially at the higher concentrations, a sodium oleate solution is not a proper two component system due both to hydrolysis and colloidal micelle formation. The data in fig. 1 serve therefore merely to illustrate the numerical differences of the two relations, when operating upon the same set of initial data (the surface tension concentration curve for sodium oleate, shown as a dotted line in fig. 1).

The fundamental differences between the *Gibbs* and the *Thomson* relations, have been ignored in the literature. In the statement by *Adam* mentioned above, it is claimed that the two relations are equivalent. This notion may have its origin in a demonstration by *Freundlich* and *Emslander* (5) who purport to show that the *Gibbs* differential equation can be derived from *Thomson's* relation. We shall give a literal translation of this demonstration. After writing *Thomson's* relation in the form:

$$C_0 = C_L\, e^{-(A/RT)(d\gamma/d\xi)}$$

(where C_0 is the surface concentration, C_L the concentration in the bulk liquid, and ξ the amount of solute in the surface) they state:

"If we expand $e^{-(A/RT)(d\gamma/d\xi)}$ into a series, replace ξ by a concentration and introduce instead of C_0 and C_L the excess mass per unit surface area, the formula derived from the *Gibbs* equation (i. e. the *Gibbs* differential equation $\Gamma = -\frac{C}{RT}\frac{d\gamma}{dc}$) results."

The detailed steps of the procedure are neither shown nor justified. The series expansion implies writing $e^{-x} = 1 - x$. This operation is valid for $x \ll 1$. In the above case $x = \frac{A}{RT}\frac{d\gamma}{d\xi} \approx \frac{1}{kT}\frac{d\gamma}{dn_1}$ and from the $\gamma - n_1$ data in fig. 1 it may be seen that even for very solute sodium oleate this quantity is larger than 5. It is also implied that ξ be replaced by the bulk concentration or that we write $d\xi = -dC$ in order to obtain the term $\frac{d\gamma}{dC}$ in the *Gibbs* differential equation. This makes an erroneous interpretation of the differential dC in the *Gibbs* relation.

We can further illustrate the existence of significant difference between the two relations by integration of *Thomson's* equation which yields:

$$\gamma_0 - \gamma = tRTm_0\left(\ln\frac{m_0}{m_L} - 1\right). \qquad [4]$$

This indicates that whenever $\gamma < \gamma_0$ we have $\frac{m_0}{m_L} > 1$ so that there will be a positive surface excess, regardless of the value of the slope of the surface tension concentration curve at the point under consideration. The *Gibbs* differential equation on the contrary predicts that the surface excess is proportional to the product of concentration and the slope of the $\gamma - C$ curve and vanishes when this slope becomes zero.

Acknowledgements

The author wishes to acknowledge Dr. *K. J. Mysels* and Ir. *M. C. de Witte* for helpful discussions and Mr. *J. W. Caperon* of the I.B.M. Corporation for assistance with the numerical work.

References

1) *Thomson, J. J.*, Applications of Dynamics to Physics and Chemistry, pp. 190–192 (London–New York 1888).

2) *Adam, N. K.*, The Physics and Chemistry of Surfaces, 3rd Ed. p. 107 (London 1941).

3) *Stern, Otto*, Z. Elektrochem. **30**, 508–516 (1924).

4) *Langmuir, Irving*, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848 to 1906 (1917).

5) *Emslander, Fritz* and *Freundlich, H. Z.*, Z. phys. Chem. **49**, 317 (1904).

Aus dem Versuchsstand der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen AG., Wiesbaden

Ultrarotspektren von Millons Base und Entwässerungsprodukten

Von Richard Weber

Mit 1 Tabelle

(Eingegangen am 14. April 1958)

Von Millons Base und den aus ihr durch verschieden langes Aufbewahren im Dunkeln bei Raumtemperatur über Natronlauge in einer Ammoniakatmosphäre gewonnenen Entwässerungsprodukten wurden die Ultrarotspektren aufgenommen. Sie sind in Tab. 1 zusammen mit dem Ultrarotspektrum des HgO wiedergegeben. Das HgO, bzw. das KBr für den Preßling, enthielten allerhöchstens Spuren an Wasser.

Die Spektren in Tab. 1 unterscheiden sich sämtlich voneinander. Die Unterschiede wurden zufolge des früher angegebenen wahrscheinlichen Reaktionsablaufes bei der Entwässerung von Millons Base nach (1)

Tabelle 1

Infrarotspektren; KBr-Preßtechnik; $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}

Quecksilber(II)-oxyd HgO	Millons Base, frisch, lufttrocken	Nach 5 Wochen langer Entwässerung	Nach $6^1/_2$ Monate langer Entwässerung	Nach $2^1/_4$ Jahre langer Entwässerung
	661 (9) ν_s Hg—N	658 (9) ν_s Hg—N	660 (9) ν_s Hg—N	—
		669 (3) ϱ NH_2 ?	—	670 (9) ϱ NH_3
	692 (7) ν_{as} Hg—N	697 (8) ν_{as} Hg—N	—	—
		885 (4) ν N—O	883 (4) ν N—O	860 (2) ν N—O
		1060 (0.5) τ NH_2	1060 (0,5) τ NH_2	—
	1118 (4) von H_2O	—	1115 (4) von H_2O	—
1380 (1,8) δ $[H_3O]^+$	1378 (10)*) δ $[H_3O]^+$	1380 (10)	1365 (10)	1365 (10) δ_s NH_3
1440 (1,5) δ HOH	1440 schwach angedeutet δ HOH	1455 (10) δ H · · · OH	1450 (3) δ H · · · OH	1450 (1,5)*) δ HOH
		1480 (10) δ NH_2	—	—
2910 (1) von H_2O	—	—	—	3040 (4) ν_s NH_3
		3200 (4) ν_s NH_2	—	—
			3300 (4) ν NH_2 ν OH	—
3410 (7)**) ν OH	3380 (7) ν OH	3400 (4) ν_{as} NH_2; ν OH	—	3360 (4) ν_{as} NH_3

Alle Spektren liefern bei 1630—1655 cm^{-1} je eine Frequenz, die ursprünglich von der δ_{as} $[H_3O]^+$-Schwingung und nach $2^1/_4$ Jahren Entwässerungsdauer von der δ_{as} NH_3-Schwingung geliefert werden dürfte.

*) Schon die Form dieser Banden auf den Spektrogrammen läßt darauf schließen, daß Frequenzen derselben Art vorliegen wie in dem HgO-Präparat.

**) OH-Valenzschwingung von H_2O aus KBr.

$$(Hg_2N)OH \cdot 2H_2O \xrightarrow{-H_2O} Hg_2NH(OH)_2 \rightarrow \rightarrow HgNH_2OH \cdot HgO \quad [1]$$

auf das Vorliegen von Frequenzen der NH- bzw. NH_2-Schwingungen der nach [1] entstehenden Stoffe zurückgeführt. Die Nachprüfung geschah an Hand der von *Brodersen* und *Becher* aufgenommenen Ultrarotspektren der bromhaltigen Verbindungen (2), des $Hg_2NH\,Br_2$, des $HgNH_2Br$ und des $Hg(NH_3)_2Br_2$. Sie ergab die in Tab. 1 zusammengestellten Befunde. In der Tabelle ist für jede Frequenz die zugehörige Schwingung bezeichnet.

Hiernach bildet sich unter den angegebenen Versuchsbedingungen nach $2^1/_4$ Jahren das Kristallgitter des $Hg(NH_3)_2O \cdot 3\,HgO$ aus. Im Spektrum liegen nach $2^1/_4$ Jahren im wesentlichen die für Diaminverbindungen charakteristischen NH_3-Banden vor.

Demzufolge muß der Reaktionsablauf bei der Entwässerung von Millons Base folgendermaßen ergänzt werden:

$$2HgNH_2OH \cdot HgO \longrightarrow Hg(NH_3)_2O \cdot 3HgO \quad [2]$$

Der Reaktionsablauf nach [1] und [2] ist auf Grund der ultrarotspektroskopischen Untersuchung als weitestgehend gesichert anzusehen, obwohl das Imin $Hg_2NH(OH)_2$ spektroskopisch nicht gefaßt werden konnte. Seine Existenz ist jedoch auf Grund röntgenographischer Befunde als grundsätzlich gesichert anzusehen.

Die Frequenz bei 885 cm^{-1} wurde zuerst für eine NH_2-Bande gehalten (1). Naheliegender ist jedoch, daß es sich um die Frequenz der N—O-Schwingung des Hydroxylamins handelt, da am Licht ein Zerfall nach

$$HgNH_2OH \cdot HgO \xrightarrow{h\nu} Hg + NH_2OH + HgO \quad [3]$$

für sehr wahrscheinlich gehalten wird.

Ferner wird folgender Zerfall am Licht für möglich gehalten:

$$Hg(NH_3)_2O \cdot 3\,HgO \xrightarrow{h\nu} 4\,HgO + 2NH_3\,. \quad [4]$$

Unter anderem ist in Tab. 1 charakteristisch, daß die Stärke der Bande bei 1380 cm^{-1} während der gesamten $2^1/_4$ Jahre langen Versuchsdauer konstant bleibt. Die Erklärung ist folgende: Die Bande wird im Falle von Millons Base von einer Deformationsschwingung des $[H_3O]^+$ erzeugt, die ganz allmählich, über entsprechende Zwischenstände – die in Tab. 1 nicht näher bezeichnet sind – von einer Deformationsschwingung der NH_3-Gruppen im Kristallgitter des

$$Hg(NH_3)_2O \cdot 3\,HgO$$

abgelöst wird.

Der Reaktionsablauf wird der Wirksamkeit von Wasserstoffbrückenbindungen im Innern des Kristallgefüges, sowie der eisartigen Anordnung der Wassermolekeln im Kristallgitter von Millons Base (3) – der Ausgangssubstanz – zugeschrieben. Ferner dürfte höchstwahrscheinlich die Existenz der isotopen Atomarten dafür verantwortlich zu machen sein.

Die Reaktion läuft im fest-mikrokristallinen Zustand ab. Die Abmessungen der Kriställchen fallen in einen Bereich, dicht an der Grenze des Gebietes kolloider Dimensionen. – Die ausführliche Mitteilung erfolgt an anderer Stelle.

Schrifttum

1) *Weber, R.*, Naturwiss. **44**, 465/66 (1957).

2) *Brodersen, K.* und *H. J. Becher*, Chem. Ber. **89**, 1487/95 (1956).

3) *Weber, R.*, Naturwiss. **44**, 231/32 (1957).

Tagungsberichte

Physical Properties of Polymers

Übersicht über eine Tagung der Society of Chemical Industry, Plastics and Polymer Group, in London am 15.—17. April 1958

Von A. Sippel (Freiburg i. B.)

Statt einer ausführlichen Besprechung der insgesamt 19 Vorträge sei auf z. T. in mehreren Vorträgen behandelte dominierende Themen eingegangen:

Das Verhalten der Polymeren bei sehr *tiefen Temperaturen* (offenbar aktuell durch Polarexpeditionen, Stratosphärenflug und Weltraumfahrt und das Interesse an brauchbarem Tank- und Schlauchmaterial) wurde in 3 Vorträgen behandelt, wobei die tiefsten (durch Aufspritzen von flüssigem Stickstoff erreichten) Meßtemperaturen — 196 °C waren; es zeigte sich, daß die Zugfestigkeit von Polyäthylen bei sehr tiefen Temperaturen anscheinend einen Grenzwert erreicht (*Ives* und *Mead*: „Die Messung der Eigenschaften von plastischen Massen bei sehr niedrigen Temperaturen"). Es wurde die Lage der verschiedenen Einfriertemperaturen insbesondere von unverzweigtem, verzweigtem und vernetztem Polyäthylen, von Polypropylen und verschiedenen Polyamiden bestimmt (*Atkinson* und *Eagling*: „Anwendungen dynamischer Elastizitätsmessungen bei Polymeren-Systemen" und *Woodward* und *Sauer* „Dynamisch-mechanisches Verhalten teilweise kristalliner Polymerer"). Interessant ist, daß bei kristallinem Polypropylen ein bei ca. — 100° liegendes Erweichungsgebiet (CH_2-Gruppenbeweglichkeit) fehlt, welches alle untersuchten Arten von Polyäthylen aufweisen. Bei Polytetrafluoräthylen liegt die entsprechende Einfriertemperatur erheblich höher als bei Polyäthylen, ebenso die zugehörige Änderung des Energieinhalts (CF_2- statt $-CH_2$-Gruppe). Zwischen der Höhe des kristallinen Anteils und der Größe der (im Verlust/Temperatur-Diagramm) unter dem Verlustmaximum (bei ca. —100°C) liegenden Fläche scheint eine annähernd lineare Beziehung zu bestehen (Antibasie).

Die *elektrischen Eigenschaften* von Polymeren sind wiederum Gegenstand mehrerer Vorträge: Beständigkeit gegenüber hohen Spannungen, Kriechstromfestigkeit, Veränderung der Oberfläche unter dem Einfluß von Entladungen, zeitliche Änderung der Stromleitung. Die Verwendung von Weichmacher erhöhte die Beständigkeit gegen hohe Spannungen bei Polystyrol erheblich. Polytetrafluoräthylen war weniger beständig als Polyäthylen. Dünne Filme sind beständiger als dicke (*Parkman* „Aufhebung des Isoliervermögens von

Polymeren durch Gasentladungen".) Bei Polyvinylchlorid wird ein Endwert der Leitfähigkeit erst nach sehr langen Zeiten erreicht. (*Reddish*, „Stromleitungs- und Polarisationsvorgänge in weichmacherhaltigem Polyvinylchlorid.").

Mit der Nachprüfung der *Ferry*schen *Theorie* bei Kautschuken befaßten sich zwei Vorträge (einheitliche Darstellbarkeit des mechanischen und elektrischen Verhaltens durch Wahl einer geeigneten Bezugstemperatur). Sie erweist sich auch bei hohen Dehnungen als brauchbar (*Mason*, „Der Einfluß der Dehnung auf die dynamischen Eigenschaften von Naturkautschuk.")

Die Auswertung optischer Messungen (Doppelbrechung) führt zu einer Beurteilung der *Steifheit von Molekülketten*; diese ist bei Polyäthylen größer als bei Guttapercha, und bei Guttapercha größer als bei Kautschuk (*Saunders*, „Optische Eigenschaften gedehnter amorpher Polymerer").

Auf die Wichtigkeit der mittels der Abkühlungsgeschwindigkeit variierbaren *Kristallitgröße* für eine Reihe mechanischer Eigenschaften machte *Wijga* („Struktur und Eigenschaften von Polypropylen") aufmerksam. Bruchdehnung und Biegefestigkeit nehmen mit abnehmender Kristallitgröße zu. Auch bei hohem kristallinem Anteil tritt keine Versprödung ein, wenn die Kettenlänge der Makromoleküle hinreichend groß ist. Die Festigkeit nimmt zu, wenn man den isotaktischen Anteil durch Extraktion (Pentan oder Hexan als Lösungsmittel) erhöht.

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 156, 157 und 158 (1958)

O. = Originalarbeit, **Dk.** = Diskussionsbemerkung, **W.K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht, **W.T.S.** = Wissenschaftlich-technischer Sammelbericht, **P.B.** = Patentbericht, **T.** = Tagungsbericht, **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referat, **Berichtig.** = Berichtigung, **Nachr.** = Nachruf

Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**156, 157** oder **158**) an, die zweite die Seitenzahl

Aach, H. G., Tabakmosaikvirus, Mutanten. **R. 158**, 85
Abelsnes, G. u. a. s. *F. A. Henglein*
Abrams, M. E. s. *D. S. Rowe*
Abu-Haydar, G. u. a. s. *U. Al-Khalidi*
Adám, J., K. Ettre, Gy. Gergely u. *P. F. Váradi*, Kristallgemische bei der Kataphorese, Fraktionierung. **O. 158**, 60
Adam, N. K., Young-Gleichung, Gebrauch des Ausdrucks. **R. 156**, 161
Advances in Chemistry Series No. 11. Pflanzen-Hydrokolloide, natürliche. **B. 158**, 66
Adye, J. u. a. s. *H. Koffler*
Affeldt, H. s. *H. Thiele*
Agar, A. W., Elektronenmikroskop, Aufnahmen mit hoher Auflösung. **R. 156**, 184
Agar, A. W., Kohlenstoff-Filme, Messung der Dicke. **R. 156**, 164
Aggarwal, S. L. u. *O. J. Sweeting*, Polyäthylen, Herstellung, Struktur u. Eigenschaften. **R. 157**, 79
Albano, A., Poliomyelitisvirus, methodologischer Beitrag. **R. 156**, 162
Albrecht, A. C., Lichtstreuung, intermolekulare Wechselwirkg. **R. 156**, 161
Albrecht, A. C., Polymere, Theorie des 2. Virialkoeffizienten. **R. 156**, 161
Aldrich, F. L., jr. Mono-Acyldericate von Chymotrypsin. **R. 156**, 168
Alexander, A. E., s. *J. Griffith*
Alexander, G. B., Siliziumoxyd, Partikelgröße auf die Löslichkeit von amorphem —. **R. 158**, 82
Alexander, P. u. *K. A. Stacey*, Desoxyribonukleinsäure. **R. 156**, 168
Alexander, W. J., O. Goldschmid u. *R. L. Mitchell*, Zellulose, Viskositätszahl und Kettenlänge. **R. 158**, 87
Al-Khalidi, U., G. Abu-Haydar, F. Chernigoy u. a., Molekulargewichtsbestimmung bei kleinen Polynukleotiden, Titrationsmethode. **R. 156**, 185
Allen, H. H., Kunststoff-Folien, transparent. **R. 156**, 182
Allen, P. W. u. *M. A. Place*, Osmometrie, Diffusion der dispergierten Substanz. **R. 157**, 162
Allison, A. C. u. *M. P. Tombs*, Hämoglobin, Heterogenität. **R. 156**, 89
Allingham, M. M., J. M. Cullen, C. A. Giles u. a., Adsorption an anorganischen Oberflächen. II. **R. 158**, 80
Almin, K. E., Fraktionierung von Polymeren durch Flüssig/flüssig-Verteilung. I. Theorie. **R. 157**, 63
Almin, K., E. u. *B. Steenberg*, Verteilungsfunktionen, eine neue Näherung für die Bestimmg. **R. 156**, 85
Alvang, F. u. *O. Samuelson*, Membrane für osmotische Bestimmungen des Molekulargewichts der Nitrozellulose. **R. 157**, 69
Amberg, C. H., Rinderalbumin, Adsorptionswärmen von Wasserdampf. **R. 156**, 93
Ambrose, J. F. u. a. s. *D. W. McCall*
Amelunxen, F., Virus-Eiweißspindeln der Kakteen. **R. 157**, 163
Anastasi, A. u. a. s. *I. M. Kolthoff*
Anderson, E. S., Desoxyribonukleinsäure während des Wachstums der Bakteriophage, Veränderungen. **R. 157**, 164
Anderson, N. G., Proteine, Schnellsedimentation durch Stärke. **R. 157**, 174
Andrews, R. D. u. *J. F. Rudd*, Polystyrol im Glaszustand, photoelastische Eigenschaften. I. Molekülorientierung. **R. 156**, 176
Andrussow, L., Gastheorie, kinetische. **R. 156**, 162
Anesey, J. u. a. s. *V. Veis*
Angelescu, E. u. *Y. Davidescu*, Seifen-Kresol-Wasser, Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme —. **O. 158**, 135
Aoki, K. s. *J. F. Foster*
Arakawa, T. u. a. s. *S. Mizushima*
Aranow, R. H. u. *L. Witten, Traube*sche Regel, theoretische Ableitung. **R. 158**, 72
Aris, R., Gestaltsfaktoren für unregelmäßige Teilchen. **R. 156**, 85

Armstrong, J. A. u. *J. S. F. Niven*, Nukleinsäuren von Zellen und Viren, histochemische Beobachtungen. **R. 157**, 164
von Arnim, E. s. *A. Charlesby*
Arnold, H., Terylen im Kleinwinkeldiagramm, Kristallisation. **O. 157**, 111
Asmussen, F. s. *K. Ueberreiter*
Audran, R. u. *G. Reutenauer*, Chromatographische Trennung. **R. 158**, 93
Auerbach, R., Selen, Einfluß von Gammastrahlung. **W. K. 157**, 156
Augenstine, L. G. u. *R. Ray*, Trypsinfilme, monomolekulare. II. Wirkg. von Röntgen- und UV-Strahlen. III. Mechanismus der Inaktivierung. **R. 158**, 88
Aukward, J. A., R. W. Warfield u. *M. C. White*, Polymerisation, isothermische Änderung im elektrischen Widerstand bei manchen Hochpolymeren. **R. 157**, 178
Avi-Dor, Y. u. *J. Mager*, Cystein und verwandte Verbindungen, spektralphotometrische Methode. **R. 156**, 183
Ayer, J. E. s. *K. Lauer*
Ayers, J. s. *I. M. Klotz*

Babcock, G. E. u. a. s. *J. J. Rackis*
Bachmann, D. u. *H. Gerstenberg*, Kunststoffpulver, Korngrößenbestimmung. **R. 157**, 180
Bagdy, D. u. *I. Banga*, Natriumaluminiumsilikat, Adsorption von Elastase. **R. 157**, 173
Bailey, G. C., Proteine u. Peptide, die S-Sulfonatgruppen enthalten, Herstellung. **R. 156**, 86
Bailey, G. C. u. a. s. *C. F. Holm*
Bairati, A., jr. u. a. s. *A. Bairati*
Bairati, A., P. Pernis u. a. Gliofibrillen, Submikroskopische Struktur. **R. 158**, 75
Ballantine, D. S., Pfropf- und Block-Mischpolymerisate, Wirkg. der Bestrahlung bei der Herstellung. **R. 157**, 185
Bamann, E. u. *J. Riehl*, Phosphorsäureester, Hydrolyse, Affinität als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration. **R. 156**, 88
Banga, I. s. *D. Bagdy*
Bangham, A. D., Hämoglobine im Pferd. **R. 158**, 75
Barbu, E. u. *M. Joly*, Desoxyribonukleinsäure, Verhalten der Partikel. **R. 157**, 76
Barkin, S. u. a. s. *H. P. Frank*
Barnes, R. A., Polyvinylacetale, Reaktionen zwischen Phosphorsäure und —. **R. 158**, 92
Barrer, R. M., Dispersionsenergien in porösen Sorbentien. **R. 157**, 165
Barrer, R. M., J. A. Barrie u. *J. Slater*, Äthylzellulose, Sorption und Diffusion. III. Vergleich zwischen Äthylzellulose und Gummi. **R. 157**, 183
Barrett, B. J. u. *Ch. H. Lindsely*, Zelluloseexanthogenat, Methylierung. **R. 156**, 93
Barrie, J. A. u. a. s. *R. M. Barrer*
Bartell, F. E. u. a. s. *F. G. Craig*
Bartell, F. u. a. s. *J. J. van Voorhis*
Basu, S. u. *P. R. Chaudhury*, Mechanochemische Systeme, Untersuchungen. **R. 157**, 81
Basu, S. u. *D. K. R. Choudhury*, Zellulose-Äther-Ester, Achsenverhältnis. **R. 157**, 82
Basu, S. u. *S. K. Podder*, Polyvinylpyridin-Silber-Wechselwirkungen, viskosimetrische Untersuchungen. **R. 157**, 179
Batel, W., Teilchengrößenbestimmung durch Siebanalyse. Windsichten, Sedimentieren und der *Blaine*-Test, kritische Betrachtungen. **R. 157**, 180
Bateman, J. B. u. *E. D. Adams*, Plasmaalbumin-Filme, Dicke u. Brechungsindex. **R. 156**, 165
Bateman, L. C., Polymere aus Naturkautschuk. **R. 156**, 188
Baumann, E., Lederprüfung, moderne. **R. 156**, 190
Bayley, C. H. s. *A. S. Weatherburn*
Bayzer, H. u. *J. Schurz*, Acrylderivate, Untersuchungen an hochpolymeren —. III. u. IV. **R. 157**, 80
Bayzer, H. u. a. s. *J. Schurz*
Bedon, H. D. u. a. s. *P. J. Flory*
Beers, R. F. u. *R. S. Steiner*, Polyadenyl- u. Polyuridylsäure, spektralphotometr. Lichtstreuungs- u. titrimetrische Untersuchungen. **R. 157**, 173
Beiser, S. M. u. a. s. *B. F. Erlanger*
Belehradek, J., Temperatur-Viskositätsgleichung von *Slotte*, theoretische Interpretation. **R. 157**, 63
Bell, E. A., Säulenchromatographie. **R. 156**, 182
Bell, W. A. u. *J. M. Gibson*, Zellulosefasern, Abbau. **R. 156**, 189
Bello, J. u. *J. R. Vinograd*, Biuret-Komplex der Gelatine. **R. 158**, 84
Belo Zersky, A. N. s. *A. S. Spirin*
Belugou, P., Flotation und ihre Anwendbarkeit im Betrieb, Forschungsergebnisse über die Verbesserung. **R. 156**, 96
Bendich, A. u. a. s. *M. Rosoff*
Benezech, Ch. s. *B. Magnan de Bornier*
Benfey, B. G. s. *E. Vincke*
Bengough, W. I., Dilatometrische Methode bei Polymerisationsreaktionen. **R. 157**, 85
Bengough, W. I., Polymerisationen u. andere Kettenreaktionen. **R. 157**, 83
Bennett, N. s. *R. E. Feeney*
Benoit, R. P. s. *A. Marshak*
Benson, G. C. s. *E. D. Goddard*
Benson, G. C. s. *C. A. J. Hoeve*
Bent, H. A., Polyäthylen, Permeabilität. **R. 156**, 178
Beran, M. J., Feinverteilung löslicher Substanz bei Durchfluß durch granuliertes Medium. **R. 157**, 62
Berch, J. u. a. s. *A. Schwartz*
Berger, A. u. a. s. *A. Patchornik*
Bergmann, L., Ultraschall. **B. 157**, 61
Bergson, G. u. *G. Claesson*, 1,2-Diseleno-cyclopentan und 1,2-Dithio-cyclopentan-Polymeren, Depolymerisation. **R. 157**, 178
Berkowitz, M. E. u. a. s. *P. Bernfeld*
Bernardi, G., Mucoprotein aus Knorpel, Gestalt und Gewicht der Moleküle. **R. 158**, 75
Bernfeld, P., V. M. Donahue u. *M. E. Berkowitz*, Serum-β-Lipoglobulin mit Polyanionen, Wechselwirkg. **R. 156**, 168
Bettelheim, F. A. u. *D. H. Volman*, Kalziumpektat, Sorption von Wasserdampf. **R. 157**, 79
Bettelheim, F. A. u. *D. H. Volman*, Pektinsubstanzenwasser. II. Thermodynamik. **R. 157**, 79
Betts, J. J. u. *B. A. Pethica*, Adsorptionswärmen langkettiger Sulfate, Grenzfläche Luft/Wasser. **R. 156**, 90
Bevilacqua, E. M., Kautschuk, Endgruppen eines oxydierten —. **R. 157**, 183
Bevilacqua, E. M., Naturkautschuk, Pfropfpolymere. **R. 157**, 184
Bevilacqua, E. M. s. *O. W. Lundstedt*
Bevington, J. C., Acrylonitril, Untersuchungen über die Polymerisation. **R. 156**, 179
Beyrich, Th. s. *R. Pohloudek-Fabini*
Bhatnagar, H. L., A. B. Biswas u. *M. K. Gharpurey*, Makromoleküle, Viskosität. **R. 158**, 70
Biancheria, A. u. *G. Kegeles*, Diffusionsmessungen in wässerigen Lösungen verschiedener Viskosität. **R. 158**, 70
Bier, M. u. a. s. *L. Terminiello*
Bigelow, C. C. u. *L. H. Cragg*, Polymerisat-Polymerisat-Lösungsmittel, kritische Konzentrationen. **R. 158**, 90
Bigelow, C. C. s. *L. H. Cragg*

Billmeyer, F. W., Polyäthylen, Gitterenergie von kristallinem —. **R. 156**, 175
Birghan, K. s. *W. Scheele*
Bisset, D. C. s. *N. N. Winogradoff*
Biswas, A. B. u. a. s. *H. L. Bhatnagar*
Bjerrum, J., Amminkomplexe in wäßriger Lösung, metallische. **B. 156**, 159
Blank, M. u. *V. K. La Mer*, Monomolekulare Filme durch Oberflächenkanäle, Überführung. II. Mechanismus. **R. 157**, 165
Blanton, R. B. u. a. s. *W. C. Wooten*
Blazsek, V., Purine und Pyrimidine, Bestimmung auf Papierchromtogrammen. **R. 157**, 181
Blei, I., Proteine, Wechselwirkg. zwischen Triphenylmethanfarbstoffen. **R. 157**, 173
Bloemendahl, H. u. *G. ten Cate*, Proteine der Linsen von Rinderaugen, N-terminale Aminosäuren. **R. 158**, 87
Blombäck, B., Fibrinogen u. Fibrin. **R. 158**, 89
Blombäck, B. u. *A. Vestermark*, Fibrinpeptide, Isolierung. **R. 158**, 89
Blout, E. R. s. *M. Idelson*
Bodin, N. O., Polyäthylen für Adsorptionssäulen, poröses. **R. 156**, 182
De Boer, J. H. u. *J. M. Vleeskens*, Chemosorption und physikalische Adsorption von Wasser an SiO_2. **R. 158**, 77
Boesche, P. s. *O. Drees*
Bolt, G. H., Silicasole, Ladungsdichte. **R. 157**, 70
Bolt, G. H. u. *B. P. Warkentin*, Adsorption, negative — von Anionen durch Ton-Suspensionen. **O. 156**, 41
Bolton, F. H., s. *A. F. Roche*
Bon, W. F. u. *P. C. Nobel*, Proteine, Agarelektrophorese. **R. 158**, 80
Bondi, A. u. *H. Diamond*, Peptisation in Mineralölen. **R. 157**, 70
Booij, H. L. u. *H. G. Bungenberg de Jong*, Biocolloids and Their Interactions. **B. 156**, 84
Booij, H. L. u. *H. G. Bungenberg de Jong*, Biokolloide und ihre Wechselwirkung. **B. 158**, 65
Boosz, H. J., Wolfram, Oxydschichtbildung. **R. 158**, 96
Bordeaux, J. J. u. *N. Hackermann*, Stearinsäure, Adsorption aus einer Lösung an Eisen. **R. 158**, 80
Borek, F. u. a. s. *B. F. Erlanger*
van der Borght, X., u. a. s. *G. Smets*
Borrous, J. W. u. a. s. *W. Braun*
Bose, A. N. u. *K. N. Mehrotra*, Fettsäuren, Na-Salze, Zeitfähigkeit, Butanol-I, Anwesenheit freier Säure und Alkali. (Teil I, Teil II). **O. 158**, 39, 42
Bose, S. M. u. *K. T. Joseph*, Kollagen, reaktive Gruppen. I. **R. 158**, 89
Bose, S. K. u. *S. P. Mushran*, Aluminium-Succinat, Gelierung und konduktometrische und potentiometrische Untersuchungen bei der Bildung von —. **O. 158**, 131
Bose, S. K., *S. P. Mushran* u. *S. Ghosh*, Gelbildung, Aktivierungswärme bei der —. **O. 158**, 133
Bovey, F. A. s. *A. R. Shultz*
Bowes, J. H., *R. G. Elliot* u. *J. A. Moos*, Protein, lösliches, Extraktion. **R. 156**, 192
Boyd, G. E. u. *J. Schubert*, Monomolekulare Filme, Spreitung von Cetylalkohol u. Palmitinsäure auf Wasseroberflächen. **R. 156**, 165
Brada, Z., Fibrinogen, Chromatographie von — an einer Calziumphosphatsäule. **R. 156**, 183
Bradbury, J. H., Hydrazinolyse von Insulin, Lysozym, Wollproteinen und Wolle. **R. 158**, 89
Bradley, D. E., Fasern, Kohlenstoffabdrucksverfahren für die Elektronenmikroskopie. **R. 156**, 184
Bramfitt, T. H. s. *S. Ross*
Brass, P. D. s. *C. P. Roe*
Brauer, E., Adsorption v. Chinon an Cadmiumsulfid u. Zinkoxyd. **R. 156**, 90
Braun, H. u. *M. Büchner*, Hochspannungselektropherogramme bei verschiedenen Erkrankungen. **R. 156**, 186
Braun, W., *J. W. Borrous* u. *J. H. Phillips*, jr., Desoxyribonukleinsäure aus Bakterien. **R. 157**, 175
Breiner, R. s. *O. Kratky*
Breitenbach, J. W., Polymerisation und Polymere des N-Vinylpyrrolidon. **R. 157**, 84
Breitenbach, J. W. u. *H. Frittum*, Azoxyverbindungen als photochemische Radikalquellen. **R. 156**, 88
Brenner, S., Proteine, Triplet-Codes bei der Aufklärung der Übertragung von Nukleinsäure zu —. **R. 157**, 74
Bresle, A., Präzisionspolarographie. **R. 157**, 181
Breslow, D. S., *G. E. Hulse* u. *A. S. Matlack*, Poly-β-Alanin aus Acrylamid. Eine neue Synthese von β-Alanin. **R. 156**, 87
Briggs, D. R. u. *W. J. Wolf*, Proteine der Sojabohne, Untersuchungen. **R. 157**, 77
Britt, C. J. s. *R. E. Wagg*
Bro, P., *S. J. Singer* u. *J. M. Sturtevant*, Serumalbumin, Aggregation. **R. 157**, 171
Brockes, A., Elektronenmikroskop, Objekterwärmung. **O. 158**, 1
Brodnyan, J. G. u. a. s. *W. Philippoff*
Broser, W. u. a. s. *W. Lautsch*
Brouwer, D. M. s. *L. Ginjaar*
Brown, D. W. s. *L. A. Wall*
Brown, P. C. u. *R. Consden*, Kollagen, Schrumpfungstemperatur. **R. 158**, 75
Brown, R. A. u. a. s. *J. R. Cann*
Brown, W. C. u. *I. B. Cutler*, Fließen weicher Festkörper. **R. 157**, 62
Bryce, W. A. J., *J. M. G. Cowie* u. *C. T. Greenwood*, Kartoffelstärke bei der Sedimentation in wäßrigem Alkali, Verhalten der Bestandteile. **R. 157**, 175
Bryngdahl, O., Diffusionskoeffizient sehr verdünnter Lösungen, interferometrische Methode. **R. 156**, 181
Buch, K. P., Seife-Lösungsmittelsysteme, Lichtstreuung. II. **R. 158**, 83
Buch, K. P. s. *K. B. Deshpande*
Buch, K. M. u. a. s. *A. K. M. Trivedi*
Büchner, M. s. *H. Braun*
Bueche, A. M., Silikonkautschuk, Verstärkung durch Füllstoffe. **R. 157**, 86
Bueche, F., Natur- und Synthese-Kautschuk, mechanische Eigenschaften. **R. 157**, 87
Bueche, F. u. *S. W. Harding*, Molekulargewichtsbestimmung bei linearen Hochpolymeren. **R. 156**, 184
Bungenberg de Jong, H. G. s. *H. L. Booij*
Bungenberg de Jong, H. G. u. *J. A. G. Davids*, Kolloidchemie der Phosphatide V_a, V_b. **R. 157**, 70
Bungenberg de Jong, H. G. u. *J. A. G. Davids*, P-Coacervation von Ei-Phosphatiden. **R. 156**, 166
Bungenberg de Jong, H. G. u. *M. J. Lexmond*, Kolloide Systeme von Ei-Phosphatiden, konduktometrische Untersuchungen. I. a, b; Anstieg des Widerstandes bei der Bildung opaleszenter Systeme. II. **R. 157**, 167, 168
Bungenberg de Jong, H. G. u. *M. J. Lexmond*, Konduktometrische Untersuchung koll. Systeme von Ei-Phosphatiden in Gemischen aus tertiärem Butanol und Wasser. **R. 158**, 82
Bunn, C. W., Kohlenwasserstoff-Makromoleküle, Großtaten der chemischen Industrie. **R. 156**, 177
Burley, R. W. u. *F. W. A. Horden*, Wolle, Einwirkg. von N-Äthylmaleinimid. **R. 156**, 183
Burnett, B. B. u. *W. F. McDevit*, Hochpolymere, Kinetik des Sphärulitwachstums. **R. 156**, 176

Butenuth, G., Entmischungskurven aus Brechungsindexmessungen. **T. 157**, 60
Butenuth, G. s. *H. G. Kilian*
Butler, J. A. V., D. J. R. Laurence, A. B. Robins u. a., Desoxyribonukleinsäure, Molekulargewichte u. physikalische Eigenschaften. **R. 157**, 174
Butler, J. A. V., D. M. Phillips u. *K. V. Shooter*, Desoxyribonukleinsäure, Proteineinfluß auf die Heterogenität der —. **R. 156**, 171
Buzágh, A., K. Udvarhelyi u. *F. Horkay*, Phenol-Formaldehyd-Harze, fraktionierende Koagulation. **O. 157**, 53
Buzágh, A. u. *E. Wolfram*, Flüssigkeiten an festen Körpern, Haftfähigkeit. **O. 157**, 50
Buzágh, A. u. *E. Wolfram*, Flüssigkeiten an festen Körpern. Bemerkung zur Arbeit **158**, 158
Bywater, S. s. *D. J. Worsford*

Cadwell, L. E. u. a. s. *J. C. Petropoulus*
Cameron, A., C. H. Giles u. *T. H. MacEwan*, Monomolekulare Schichten. VI. **R. 157**, 165
Campbell, T. W., Akrylnitril, Polymerisation durch Bortrifluorid. **R. 158**, 90
Cann, J. R., J. G. Kirkwood u. *R. A. Brown*, Isomerisationsgleichgewicht bei der Elektrophorese. I. **R. 157**, 64
Cann, J. R. s. *R. A. Phelps*
Canterino, P. J., Polybutadien-Kautschuk, Chlorierung. **R. 156**, 188
Carpenter, D. K. u. a. s. *P. J. Flory*
Carpenter, D. K. u. *W. R. Krigbaum*, Hochpolymere, Theorie verdünnter Lösungen. **R. 158**, 71
Carpov, A. u. a. s. *F. Modreanu*
Cars, U. u. s. a. *A. Küntzel*
Casassa, E. F., Lösung von Hochpolymeren, Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten. **R. 156**, 84
Case, L. C., Polykondensationen, Molekelverteilungen. I. Gelbildung. **R. 157**, 162
Cassel, J. M. s. *J. R. Kanagy*
Cassidy, H. G., Fundamentals of Chromatography. **B. 156**, 84
ten Cate, G. s. *H. Bloemendahl*
Cavaliere, L. F., Desoxyribonukleinsäure und ihre Anwendung. **R. 157**, 75
v. Cavender, J. s. *T. Garcia-Borras*
Chadha, R. N., J. S. Shukla u. *G. S. Misra*, Kettenübertragung, Untersuchungen. II. Katalytische Polymerisation v. Methylmethacrylat. **R. 156**, 180
Champagne, M., V. Luzzati u. *A. Nicolaieff*, Rinderserumalbumin, Größe und Gestalt. **R. 158**, 87
Chang, S. S. u. a. s. *L. A. Witting*
Chanley, J. D. u. a. s. *H. Sobotka*
Chapiro, A., Polymere im Festzustand. III. **R. 157**, 85
Chapman, D., Polymere mit langen Ketten, Bande bei 720 cm^{-1} im Ultrarotspektrum von kristallinen —. **R. 157**, 162
Chargaff, E. s. *C. F. Crampton*
Charlesby, A. u. *E. von Arnim*, Kautschuk, orientierter. **R. 157**, 183
Charlesby, A. u. *W. H. T. Davison*, Polymere, Temperatureinflüsse bei der Bestrahlung von —. **R. 156**, 176
Chattoraj, D. K., Thoriumoxyd-Sole, Stabilität u. elektrokinetisches Potential. Teil II. **O. 158**, 45
Chattoraj, D. K. s. *B. N. Ghosh*
Chaturvedi, Y. N. s. *S. Prakash*
Chaudhury, P. R. s. *S. Basu*
Cherdron, H. u. a. s. *R. C. Schulz*
Chernigoy, F. u. a. s. *U. Al-Khalidi*
Chibnall, A. C., C. Hasselbach, J. L. Mangan u. a., Proteine, Amid- und C-Endgruppen. V. Bestimmung der Asparagin- und Glutaminreste. **R. 157**, 173
Chibnall, A. C., J. L. Mangan u. *M. W. Rees*, Proteine, Amid- u. C-Endgruppen. II. Ammoniak- u. Amidstickstoff verschied. nativer Proteinpräparate. III. Veresterung von Proteinen. **R. 157**, 172
Chibnall, A. C. u. *H. W. Rees*, Proteine, Amid- u. C-Endgruppen. I. Charakterisierung der C-Endgruppe. **R. 157**, 171
Chibnall, A. C. u. *P. F. Spahr*, Proteine, Bestimmung der N-Endgruppen in — mit Methoxycarbonylchlorid. **R. 157**, 172
Chidester, J. L. u. a. s. *G. W. Cochran*
Chigerowitsch, M. J., Zement, Theoretisches über hydrophoben —. **R. 157**, 88
Chowdhury, S. K., Jutefasern, Größe der intermizellaren Zwischenräume. **R. 157**, 186
Chu, Ch. M., G. C. Clark u. *St. W. Churchill*, Mehrfachstreuung, Sechskomponentenlösung. **R. 157**, 62
Churchill, St. W. u. a. s. *Ch. M. Chu*
Ciampa, G. u. *H. Schwindt*, Polyvinylchlorid, Molekulargewichtsbestimmung. **R. 157**, 85
Ciferri, A., M. Kryszewski u. *G. Weill*, Polyvinylbromid, Lichtstreuungsuntersuchung und Viskosimetrie. **R. 157**, 178
Claesson, G. s. *G. Bergson*
Clark, A. u. a. s. *C. F. Holm*
Clark, G. C. u. a. s. *Ch. M. Chu*
Cleland, R. L., ALFIN-Polybutadien, Lichtstreuungsuntersuchungen. **R. 157**, 183
Cochran, G. W., J. L. Chidester u. *D. L. Stocks*, Tabakmosaikvirus, Chromatographie. **R. 157**, 74
Coenen, M., Schwingungsmessungen an metallischen Systemen. **T. 157**, 60
Cohen, E. u. a. s. *P. E. Wilcox*
Cohen, J. u. a. s. *D. L. Gilbert*
Cohen, J. u. a. s. *V. Veis*
Coleman, C. u. a. s. *R. C. Weatherwax*
Colodny, P. C. u. *A. V. Tobolsky*, Polyurethanelastomere, chemorheologische Untersuchungen. **R. 157**, 186
La Combe, E. M., Polyacrylnitrile, Bildung gefärbter —. **R. 156**, 177
Conix, A., Polymere, neue hochschmelzende, faserbildende. **R. 156**, 87
Consden, R. s. *P. C. Brown*
Convent, L. u. a. s. *G. Smets*
Cook, R. E. u. *K. J. Ivin*, Äthylmethacrylat und sein Polymer, Gleichgewicht zwischen —. **R. 156**, 180
Cooper, D. R., Fibrillen aus Rinderhautextrakten, Bildung. **R. 157**, 187
Cooper, D. R., Proteine der Rinderhaut, lösliche. I. Extraktion mit wäßriger Natriumchloridlösung. **R. 157**, 187
Coover, H. W. u. a. s. *W. C. Wooten*
Cooper, R. E. u. *A. Wassermann*, Polyelektrolytmoleküle, Einfluß v. Ionenaustausch auf Größe u. Gestalt. **R. 156**, 161
Copic, M., Polystyrol, Lösungen in Benzol und Methyl-Äthylketon. I. **R. 157**, 82
Cornwell, D. G. u. a. s. *J. L. Oncley*
Cosslett, A. u. *V. E. Cosslett*, Kohlenstoff-Filme, opt. Dichte und Dicke. **R. 156**, 164
Cosslett, V. E. s. *A. Cosslett*
Cotman, jr. *J. D.* u. a. s. *P. Ehrlich*
Courts, A., Kollagen-Gelatine-Umwandlung. **R. 156**, 192
Courts, A. u. *G. Stainsby*, Gelatinemolekül aus Mehrfachketten, Nachweis. **R. 156**, 192
Cowie, J. M. G. u. a. s. *W. A. J. Bryce*
Cowie, J. M. G. u. *C. T. Greenwood*, Stärke. VIII. Fraktionierung von Kartoffelstärke. **R. 157**, 171
Cox, R. A. u. *A. R. Peacocke*, Desoxyribonukleinsäure, elektrometrische Titration der Natriumsalze. V. Temperatureinfluß. **R. 157**, 174

Cragg, L. H. u. *C. C. Bigelow*, Polymerlösungen, Bestehen einer kritischen Konzentration. **R. 156**, 177
Cragg, L. H. s. *C. C. Bigelow*
Craig, F. G., J. J. van Voorhis u. *F. E. Bartell*, Benetzungsenergie, freie —, die durch Adsorptionsmessungen an losen und komprimierten Pulvern gewonnen werden. **R. 158**, 78
Craig, R. G. u. a. s. *J. J. van Voorhis*
Cramer, F., Papierchromatographie. **B. 157**, 161
Crampton, C. F. u. *E. Chargaff*, Nukleoproteine, V. Wechselwirkungen. **R. 156**, 168
Crane, E. J., A. M. Patterson u. *E. B. Marr*, Guide to the Literature of Chemistry. **B. 157**, 161
Crick, F. H. u. *A. Rich*, Kollagen, Struktur. **R. 156**, 192
Crisp, D. J., Alkohole und Phenole, Adsorption. **R. 158**, 79
Cullen, J. M. u. a. s. *M. M. Allingham*
Cunningham, L. W., B. J. Nuenke u. *W. D. Strayhorn*, Ovalbumin, Empfindlichkeit v. wärmedenaturiertem —. **R. 156**, 170
Custer, J. H. s. *C. A. Zittle*
Cutler, I. B. s. *W. C. Brown*

Damm, K. u. *W. Noll*, Silanolgruppen in Organopolysiloxanen, Bestimmung von —, Verhalten bei thermischer Kondensation. **O. 158**, 97
Darlow, H. M. u. *E. O. Powell*, Bakterien-Aerosole, Hexylresorcin. **R. 158**, 83
Davids, J. A. G. s. *H. G. Bungenberg de Jong*
Davidson, N. u. *R. Gold*, Eisenhämoglobin-Lösungen, kernmagnetische Relaxationszeit von Wasser-Protonen. **R. 157**, 170
Davidson, N. u. *R. Gold*, Ferrihämoglobinlösungen, kernmagnetische Relaxationszeit von Wasserprotonen. **R. 157**, 75
Davidescu, Y. s. *E. Angulescu*
Davies, J. T. u. *D. A. Haydon*, Emulgierung, spontane. **R. 156**, 166
Davies, J. W. u. *G. Harris*, Insulin, hydrolytische Spaltung an Ionenaustauschern. **R. 158**, 88
Davies, R. O., Kramersche Gleichung, Bemerkung zur systematischen Integration. **R. 157**, 161
Davis, P., Gelatinemolekül. **R. 156**, 192
Davis, P., Kolloide, Schutzwirkung der Gelatine bei —. **R. 157**, 69
Davison, W. H. T. s. *A. Charlesby*
Deeley, C. W., A. E. Woodward u. *J. A. Sauer*, 6-6-Nylon, dynamisch-mechanische Eigenschaften. **R. 156**, 176
Delahaye, J., Korngrößenbestimmung von Pulvern, neues Verfahren. **T. 157**, 61
Della Monica, E. S. u. a. s. *C. A. Zittle*
Demeny, M. u. a. s. *H. Sobotka*
Demme, E., Lederprüfung, Bericht der Kommission für physikalische —. **R. 156**, 96
Derjaguin, B. V. u. *Z. M. Zorin*, Adsorption und Oberflächenkondensation von Dämpfen. **R. 158**, 76
Deshmukh, G. S. u. a. s. *I. M. Kolthoff*
Deshpande, K. B. u. *K. P. Buch*, Natriumoleat in Nujol, Phasen-Verhalten. **R. 157**, 169
Deshpande, K. B. s. *B. G. Naik*
Deuel, H. J., Lipids, Their Chemistry and Biochemistry. **B. 156**, 160
Deuse, R. u. a. s. *M. Gersch*
Dewar, R. A. u. *D. Gunew*, Säulchenchromatographie, Glasstreifensammler. **R. 156**, 181
Dey, A. K. s. *A. K. Mukherji*
Dhinga, H. S. u. a. s. *L. Hörhammer*
Diamond, H. s. *A. Bondi*
Diener, H. u. *A. Münster*, Nitrozellulose-Azeton, thermodynamische Eigenschaften. **R. 157**, 80
Dillon, J. A. u. a. s. *M. J. Hatch*
Diskus, A., Peridineen d. Süßwassers, Osmoseverhalten. **R. 158**, 74
Dixon, N. T. u. a. s. *E. F. Williams*
Dixon, St., D. R. Rexford u. *J. S. Rugg*, Elastomere mit großer thermischer Stabilität. Mischpolymerisate aus Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen. **R. 157**, 185
Djurfeldt, R. u. *O. Samuelson*, Ionenaustauschergleichgewichte. II. Untersuchung der Assoziation in Natriumpolymetaphosphatlösungen. **R. 157**, 64
Dombromyslova, A. u. a. s. *B. Dogadkin*
Doede, C. M. u. a. s. *R. L. Patrick*
Dogadkin, B., A. Dombromyslova, L. Sapozkova u. a., Kautschuk bei Oxydation, Wärmebehandlung und Plastifizierung, Einfluß von Merkaptobenzthiazol auf die Strukturänderungen. **R. 157**, 184
Dognon, A. u. *P. Suquet*, Reflexion, diffuse — von Suspensionen gefärbter Partikel. **R. 158**, 70
Dognon, A. u. *P. Suquet*, Aggregationsgrad in Suspensionen, optische Bestimmung. **R. 158**, 93
Dole, M. u. *W. H. Howard*, Polyäthylen, Schmelzverhalten von bestrahltem —. **R. 156**, 187
Donahue, V. M. u. a. s. *P. Bernfeld*
Donnet, J. B. u. *C. Reitzer*, Viskosität, Einfluß der Ladung der Partikel. **R. 158**, 72
Doody, B. E. u. a. s. *N. C. Li*
Doppelfeld, R. u. a. s. *M. v. Stackelberg*
Dose, K., Proteinhydrolysate, Anwendung der Hochspannungspherographie. **R. 156**, 185
Doty, P. s. *R. D. Lundberg*
Doty, P. u. a. s. *J, C. Mitchell*
Drechsel, L., Flächenpolarisatoren für das nahe Ultrarot. **R. 156**, 183
Drees, O. u. *P. Boesche*, Neurotrope Viren, Versuche. **R. 156**, 163
Drickamer, H. G. s. *H. A. Larsen*
Drozin, G., Aerosolteilchen, Bestimmung der Größenverteilung von — durch Fällung der geladenen Teilchen. **R. 156**, 92
Drushel, H. V. s. *J. V. Hallus*
Duggan, E. L., V. L. Stevens u. *B. W. Grunbaum*, Desoxyribonuklease. I. **R. 157**, 73
Duggan, E. L. s. *V. L. Stevens*
van Duin, H., Chromatographie über Verteilung zwischen zwei Flüssigkeiten. **R. 157**, 179
Dulmage, W. J., Zellulosetriazetat, Molekel- und Kristallstruktur. **R. 157**, 77
Durif, S., Oberflächen, spezifische, Absolutmessung — durch Röntgenkleinwinkelstreuung. **R. 157**, 84
Dwyer, O. E. u. a. s. *H. C. van Ness*

Eastoe, J. E. u. *A. A. Leach*, Aminosäuren in Kollagen und Gelatine. **R. 156**, 192
Ebata, M., Poly-ε-amino-capronyl-α-aminosäuren, Spaltung durch Trypsin. **R. 158**, 92
Echte, E. s. *O. Lorenz*
Edelmann, K. u. *E. Horn*, Hochpolymere, Durchführung rheologischer Messungen zur Charakterisierung. **R. 157**, 179
Edwards, J. L. s. *P. D. McMaster*
Ehrenberg, A., Molekulargewichte und Diffusionskoeffizient in der Ultrazentrifuge, Bestimmung. **R. 157**, 85
Ehrenberg, L. M., Stärke, Wirkung ionisierender Strahlung. **R. 156**, 169
Ehrlich, P., J. D. Cotman, jr. u. *W. F. Yates*, Polymerisation von Äthylen, sauerstoffinitiierte. **R. 156**, 88
Eirich, F. R., Rheology. **B. 157**, 158
Eirich, F. R. u. a. s. *H. P. Frank*
Eisenkolb, F. u. *W. Richter*, Sinterwerkstoffe, Untersuchungen. **R. 156**, 191

Eley, D. D. und *D. G. Hedge*, Lipoide und Proteine, Energetik der Wechselwirkung. **R. 157**, 166
Elliott, A., W. E. Hanby u. *B. R. Malcolm*, Polypeptid- und Proteinfilme, optische Drehung u. Infrarotspektren. **R. 157**, 173
Elliot, R. G. u. a. s. *J. H. Bowes*
Elmes, P. C. s. *J. C. White*
Elton, G. A. H. u. *R. G. Picknett*, Koaleszenz wäßriger Tröpfchen mit einer Öl/Wasser-Grenzfläche. **R. 156**, 92
Ende, R. s. *M. Takeda*
Engel, G. s. *K. Konopicky*
Engelter, Ad. u. *F. H. Müller*, Hochpolymere, thermische Effekte bei mechanischer Deformation. **O. 157**, 89
Enselme, J. u. *J. Tigaud*, Proteine, Untersuchungen über formolbehandelte —. **R. 156**, 174
Epstein, M. B. u. a. s. *A. Wilson*
Erickson, D. E., Poly-4-Vinyl-N,n-Butyl-Pyridiniumbromid u. Rinderserumalbumin, Wechselwirkung. **R. 156**, 170
Erlanger, B. F., F. Borek, S. M. Beiser u. a., Steroid-Protein-Komplexe. I. **R. 156**, 170
Ettre, K. u. a. s. *J. Adám*
Evans, R. L. u. *H. A. Saroff*, Insulinderivat. **R. 156**, 174
Evans, W. J., Erdnußprotein in Lösung, physikalisch-chemische Untersuchung. **R. 157**, 74
Evva, F., Photographische Kunststoffsilberhaloidemulsionen, Herstellung. I. Kornwachstum u. Schutzwirkung v. Silberhaloidsolen durch hydrophile Hochpolymere. **R. 156**, 91
Evva, F., Kunststoff-Silberhaloidemulsionen, Herstellung. II. Emulsionen mit Polyvinylpyrrolidon. **R. 158**, 83
Excell, B. J. u. a. s. *K. C. B. Wilkie*

Farkas, A., Internationaler Katalyse-Kongreß. **B. 158**, 66
Farnworth, A. J., Wollfasern, Wasserstoffbrücken-Mechanismus bei der Thermofixierung. **R. 156**, 189
Feeney, R. E. u. *N. Bennett*, Liesegang-artige Ringe, chelat- oder komplexbildende Agentien. **R. 158**, 72
Fergg, B., Auskopieremulsionen, Einfluß d. versch. Komponenten v. photograph. — auf die Bildentstehung. **R. 156**, 92
Ferington, T. E. u. *A. V. Tobolsky*, Polymerisation von Methylmethacrylat, Geschwindigkeitskonstanten. **R. 157**, 83
Fernandez-Moran, H. u. *G. Schramm*, Tabakmosaikvirus unter dem Elektronenmikroskop, Struktur. **R. 157**, 176
Feughelman, M. s. *A. R. Haly*
Feughelman, M. u. a. s. *A. R. Haly*
Field, J. A. jr. s. *A. Norman*
Fieser, L. F. u. *M. Fieser*, Lehrbuch der organischen Chemie. **B. 157**, 158
Fieser, M. s. *L. F. Fieser*
Fine, J. M. u. *E. Waszczenko-Z*, Stärkegele, Herstellung nach Elektrophorese transparenten —. **R. 157**, 180
Fischer, E. W., Hochpolymere, stufen- und spiralförmiges Kristallwachstum. **R. 156**, 177
Fischer, K. A. u. *G. Brandes*, Aluminiumsilikat-Crackkatalysatore, Metalloxydzusätze. **R. 158**, 81
Fisel, S. u. a. s. *F. Modreanu*
Fitts, D. D. u. a. s. *W. Moffitt*
Fletcher, W. P. u. *A. N. Gent*, Gummiartige Substanzen, dynamische Schereigenschaften. **R. 156**, 188
Flood, E. A. s. *M. L. Lakhanpal*
Flory, P. J., Lichtstreuung, Theorie. **R. 158**, 71
Flory, P. J., H. D. Bedon u. *E. H. Keefer*, Polyamide und Polyester, Schmelzpunkte und Schmelzwärmen. **R. 158**, 90
Flory, P. J., O. K. Spurr, jr. u. *D. K. Carpenter*, Zellulosederivate, Grenzviskositäten. **R. 157**, 176
Flunt, B. L. u. *A. E. Ogryzlo*, Mischpolymerisation von n-Butylacrylat und Vinylpyridin. **R. 157**, 163
Flynn, J. H., Photochemischer Abbau fester Polymerer, Gleichung zur Berechnung der Anzahl der Kettenspaltungen. **R. 157**, 176
Follmann, G., Auxosporen zentrischer Diatomeen, Anelektrolytaufnahme. **R. 156**, 88
Ford, R. A., Photochemische Prozesse in Festkörpern. Kinetik von Reaktionen freier Radikale. **R. 157**, 170
Foster, E. L. u. *H. Heap*, Polyäthylen-Terephthalat, amorphes. **R. 156**, 175
Foster, J. F. u. *K. Aoki*, H-Ionen, Bindung v. — durch Plasmaalbumin. **R. 156**, 172
Foster, J. F. s. *M. J. Kronman*
Fournaux, J. s. *G. Smets*
Fowkes, F. M. s. *M. J. Schick*
Fox, H. W., Monomolekulare Schichten, Spreitungsdruck u. Potential. **R. 156**, 165
Fraenkel-Conrat, H. s. *L. K. Ramachandran*
Frank, H. P., Azofarbstoffe, Mizellbildung. **R. 157**, 169
Frank, H. P., S. Barkin u. *F. R. Eirich*, Polyvinylpyrrolidon, Wechselwirkung mit einigen Azofarbstoffen. **R. 156**, 181
Franke, H. u. a. s. *M. Gersch*
Frantz, G. C., J. W. Sanders u. *F. L. Saunders*, Latex, synthetischer —, **R. 158**, 94
Franz, R., Algenplastiden, Lipidentmischung. **R. 158**, 74
Fraser, D., H. R. Mahler, L. Shug u. a., Zellplasma von Escherichia Coli. **R. 157**, 65
Fraser, R. D. B. u. *T. P. McRae*, Keratine, Molekülanordnung, III. **R. 157**, 87
Fraser, R. D. B., T. P. MacRae u. *D. H. Simmonds*, α-Keratinstruktur, Modelle. **R. 157**, 76
Freeman, M. P. s. *I. Tinoco*
Fridrikhsberg, D. A. u. *S. Yuan-Tsai*, Ton-Suspensionen, elektrophoretische Fällung der dispersen Phase. **R. 158**, 95
Frieden, E., Cystein, Glutathion und Serumalbumin, kolorimetrische Messung. **R. 157**, 181
Friedlander, G. u. *J. W. Kennedy*, Nuclear and Radiochemistry. **B. 156**, 159
Frigerio, G. u. a. s. *A. Bairati*
Frisch, H. L., Hochpolymere, statistische Mechanik flexibler — an Oberflächen. **R. 156**, 85
Frittum, H. s. *J. W. Breitenbach*
Frömbling, K. u. *F. Patat*, Makromoleküle, extrem große. I. **R. 158**, 85
Fromherz, H. u. *A. King*, Englische und deutsche Fachausdrücke. **B. 158**, 69
Fuchs, O., H. Thurn u. *K. Wolf*, Polyvinylacetat. **O. 156**, 27
Fujitani, Y., Aerosole, Einfluß organischer Dämpfe auf die Stabilität. **R. 157**, 70
Fuller, M. F., N,N′-Dimethyl-N,N′-dinitrosoterephthalamid, ein „Blasmittel". **R. 156**, 186, 187
Fuschillo, N. u. *J. A. Sauer*, Polyäthylene als Temperaturfunktion, kernmagnetische Resonanzabsorption, Strahlenabbau u. Steifheit. **R. 156**, 175
Fysh, D., Gelatine, physikalische Eigenschaften. **R. 156**, 192

Gaines, G. L. jr., Muscovit-Glimmer, Ionenaustauscher-Eigenschaften. **R. 156**, 164
Garcia-Borras, T. u. *J. v. Cavender*, Hochdruckpolyäthylen, Alterung. **R. 157**, 81
Gard, S., Poliovirus, Immuno-Inaktivierung. **R. 156**, 162

Gardon, J. L. u. *S. G. Mason*, Osmotischer Druck, Messungen. **R. 158**, 92
Gaskins, F. H. u. a. s. *W. Philippoff*
Gastrock, E. A. u. a. s. *Ch. H. Haydel*
Gebelein, H., Kornverteilungen, Beiträge zum Problem. **R. 156**, 185
Gedin, H. I. u. *J. Porath*, Zonenelektrophorese in senkrechten Säulen. II. Zonenelektrophorese von Serumproteinen. **R. 157**, 170
Gehrmann, G. s. *S. Okada*
Genensky, S. H. u. *G. F. Newell*, Kettenpolymeren-Kristall, Schwingungsspektrum u. Wärmekapazität. **R. 157**, 62
Gent, A. N. s. *W. P. Fletcher*
Gergely, Gy. u. a. s. *J. Adám*
Gersch, M., H. Franke u. *R. Deuse*, Protoplasma von Amoeba proteus, Untersuchung über den Einfluß versch. extrazellulärer Faktoren. **R. 157**, 164
Gerschman, R. u. a. s. *D. L. Gilbert*
Gerstenberg, H. s. *D. Bachmann*
Gharpurey, M. K. u. a. s. *H. L. Bhatnagar*
Ghosh, A. K. s. *S. Prakash*
Ghosh, B. N. u. *K. C. Ray*, Ferri-Ferrocyanid-Sole, Koagulation und elektrokinetisches Potential. **R. 158**, 82
Ghosh, B. N. u. *D. K. Chattoraj*, Thoriumoxyd-Sol, Stabilität und elektrokinetisches Potential. I. Teil. **O. 158**, 144
Ghosh, S. u. a. s. *S. K. Bose*
Giachetti, E. u. a. s. *G. Natta*
Gibson, J. M. s. *W. A. Bell*
von Gierke, Statistische Thermodynamik des Systems Benzol-Diphenyl. **T. 157**, 60
Giesekus, H., Trübungstitrationsphotometer, automatisches. **O. 158**, 35
Gilbert, D. L., R. Gerschman, J. Cohen u. a., Viskosität von Natrium-desoxyribonukleinsäure. **R. 157**, 84
Giles, C. H. u. a. s. *M. M. Allingham*
Giles, C. H. u. a. s. *A. Cameron*
Gillespie, J. M. u. *P. H. Springell*, Zink, Bindung durch S-Carboxymethylkeratin. **R. 157**, 74
Ginjaar, L. u. *D. M. Brouwer*, Chymotrypsin, Reaktion von Diisopropyl-Fluorphosphat. **R. 157**, 76
Girifalco, L. A. u. *R. J. Good*, Oberflächen- und Grenzflächenenergien. I. **R. 158**, 80
Glazer, A. N., H. A. McVenzie u. *R. G. Wake*, Hydroxylgruppen des Tyrosins, Freiwerden. **R. 157**, 74
Gleason, E. A. u. a. s. *W. M. Thomas*
Glegg, R. E. u. *Z. I. Kertesz*, Zellulose, Gamma-Strahlung. **R. 157**, 77
Glesmann, M. C. s. *L. K. J. Tong*
Glimcher, M. J., A. J. Hodge u. *F. O. Schmidt*, Collagen-Hydroxylapatit, makromolekulare Aggregationszustände. **R. 157**, 65
Glückert, G. u. a. s. *E. Plötze*
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Calcium. Kupfer. **B. 157**, 61
Gmelins Handbuch der anorg. Chemie. Calcium. **B. 157**, 159
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Platin. **B. 157**, 160
Godard, G. M. s. *W. O. Statton*
Goddard, E. D. u. *G. C. Benson*, Paraffinkettensalze, Leitfähigkeit wäßriger Lösungen. **R. 156**, 93
Gödicke, V. u. a. s. *W. Lautsch*
Gold, L., Polymere, Statistik der Verteilung der Partikelgrößen. **R. 157**, 177
Gold, R. s. *N. Davidson*
Goldschmid, O. u. a. s. *W. J. Alexander*
Good, R. J. s. *L. A. Girifalco*
Gordon, M. u. *I. D. McMillan*, Polyesterharze, Hartwerden. **R. 156**, 94
Graham, D., Stickstoffadsorption an graphitisierten Aktivkohlen-Oberflächen. **R. 158**, 77
Grasemann, H. u. a. s. *W. Scheele*
Grassmann, W. u. a. s. *K. Kuhn*
Greathouse, G. A., Biosynthese von C^{14}-markierter Zellulose. **R. 157**, 66
Gray, T. J. D. P., The Defect Solid State. **B. 156**, 84
Green, H. L. u. *W. R. Lane*, Particulate Clouds Dusts Smokes and Mists. **B. 156**, 84
Greenstreet, J. E. S. s. *K. P. Norris*
Greenwood, C. T. u. a. s. *W. A. J. Bryce*
Greenwood, C. T. s. *J. M. G. Cowie*
Gregor, H. P. u. *E. Kantner*, Polymerenmembrane abgestufter Porosität, Charakterisierung. **R. 157**, 72
Greiner, H., Meßgeräte aus Glas, Einfluß der Benetzung auf die Meßgenauigkeit. **R. 156**, 185
Griffith, J. u. *A. E. Alexander*, Wolle in Lithiumsalzlösungen, Superkontraktion. **R. 156**, 189
Griffith, J. C. u. a. s. *A. R. Haly*
Grigorov, O. N. u. *K. P. Tichomolova*, Elektroosmose an kapillaren Systemen, Untersuchung. **R. 157**, 79
Grigull, U. s. *Miessner*
Gross, B., Plexiglas, Strahleneffekte. **R. 157**, 181
Grove, C. S. jr., Fasern. **R. 157**, 186
Grubb, W. T., Thermozelle mit Polyelektrolyt-Ionenaustauscher. **R. 158**, 94
Grunbaum, B. W. u. a. s. *E. L. Duggan*
Gründer, W., Feinstkornaufbereitung, Schwierigkeiten der trockenen —. **R. 158**, 96
Gruntfest, I. J., E. M. Young u. *W. Kooch*, Kunststoffe, mechanisches Verhalten. **R. 156**, 188
Gunew, D. s. *R. A. Dewar*
Gupta, R. C. s. *D. Narayanamurti*
Gupta, S. L., Neutralisationskurven kolloidaler Säuren. III. **R. 157**, 167
Gupta, V. D., Keratin, α-β-Umwandlung. **R. 158**, 86
Gurnee, E. F. s. *J. F. Rudd*
Gustavson, K. H., Sulfato-Chromi-Komplexe, Ein- und Mehrpunktbindung durch Kollagen. **R. 156**, 173
Gutfreund, H., Enzymatische Vorgänge, neue Methoden. **R. 156**, 163
Guthmann, K., Staubgehaltmessung in Industriegasen. III. **R. 158**, 93
Gutowsky, H. S., A. Saika, M. Takeda u. a., Naturkautschuk, protonenmagnetische Resonanz. **R. 157**, 183
Gütter, E. u. a. s. *K. Hess*
Gutter, F. J., E. A. Peterson u. *H. A. Sober*, Rinderserumalbumin, Sedimentationsverhalten. **R. 157**, 76
Gutter, F. J., H. A. Sober u. *E. A. Peterson*, Pferdekohlenmonoxydhämoglobin, Sedimentationsverhalten. **R. 156**, 172

Haas, H. C., P. M. Kamath u. *N. W. Schuler*, Polymere, durch Ionen ausgelöste "Pfropfung". **R. 156**, 177
Hackermann, N. s. *J. J. Bordeaux*
Haggard, M. E. s. *R. G. Schneider*
Hahn, K. F. s. *A. Matting*
Haines, R. L. u. a. s. *A. E. Leger*
Halász, I. u. a. s. *G. Schay*
Halbleiterphysik, Folge 2: Kristallphosphore und Alkalihalogenide. **B. 156**, 160
Hall, D. M., Poröse Oberflächen, Herstellung von Kopien zur Verwendung im Elektronenmikroskop. **R. 156**, 184
Hallum, J. V. u. *H. V. Drushel*, Aktivkohle-Oberflächen, organische Natur. **R. 158**, 76
Haly, A. R. u. *M. Feughelman*, Keratinfasern, superkontrahierte, Anwendung der statistischen Theorie. **R. 157**, 186

Haly, A. R., M. Feughelman u. *J. C. Griffith*, Wolle, mit ultraviolettem Licht bestrahlte oder jodierte —. **R. 156**, 190
Haly, A. R. u. *J. Griffith*, Keratinfasern und deren Superkontraktion, Eindringen von Lithiumbromidlösungen. **R. 157**, 187
Hanby, W. E. u. a. s. *A. Elliott*
Hanna, R. J., Mischpolymere, Synthese. **R. 156**, 188
Harding, S. W. s. *F. Bueche*
Harness, A. A., Osmotische Druckwerte, teilweises Austrocknen der Membranen. **R. 157**, 85
Harris, F. E. u. *St. A. Rice*, Polyelektrolytlösungen und Gele, Modell für Ionenbindung u. -austausch. **R. 156**, 181
Harris, F. E., s. *Ch. O'Konski*
Harris, G. s. *J. W. Davies*
Harris, J. I. u. *A. B. Lerner*, Aminosäuren, Aufeinanderfolge in den α-Melanocyten-stimulierenden Hormonen. **R. 157**, 67
Hart, R. G., Tabakmosaikvirus, Purin- und Pyrimidinbasen in der Nukleinsäure. **R. 157**, 76
Hart, W. F. u. a. s. *J. C. Petropoulus*
Hartler, N., Polyelektrolytlösungen, Charakterisierung. I. u. II. **R. 157**, 72
Hartmann, A., Phthalsäure- und Phosphorsäureester, Eigenassoziation. **O. 156**, 136
Hartmann, A., Polyvinylchlorid u. Weichmacher, Wechselwirkung. **O. 156**, 132
Hartree, E. F. s. *D. Keilin*
Haselmann, H. u. *D. Wittekind*, Phasenkontrast-Fluoreszenz-Mikroskopie. **R. 156**, 183
Hasselbach, C. u. a. s. *A. C. Chibnall*
Hatch, M. J., J. A. Dillon u. *H. B. Smith*, „Schlangenkäfig"-Polyelektrolyte, Herstellung u. Verwendung. **R. 157**, 182
Haug, A. u. *D. B. Smith*, Pferdehämoglobinkomponente, Trennung, Molekulargewicht u. Wechselwirkung. **R. 156**, 169
Hautecler, M. s. *A. Watillon*
Hawkins, M. C. u. a. s. *P. C. Scherer*
Haydel, Ch. H., H. J. Jansen, J. F. Seal, Polyacrylnitril auf Baumwollgarn, Ein- und Auflagerung. **R. 157**, 187
Hazel, J. F. s. *H. O. Strange*
Haydon, D. A. s. *J. T. Davies*
Heap, H. s. *E. L. Foster*
Hearle, J. W. S., Spannungen, Deformationen und Gleichgewichtswassergehalt. **R. 158**, 70
Hedge, D. G., Monomolekulare Schichten von Lecithin, Zustandsgleichung. **R. 158**, 78
Hedge, D. G. s. *D. D. Eley*
Heertjes, P. M., Filtration, primäre Stufen. **R. 156**, 85
Heidemann, E. u. a. s. *A. Küntzel*
Heilbrunn, L. V. s. *W. L. Wilson*
Heindze, H. s. *M. v. Stackelberg*
Heiney, R. E. s. *I. M. Klotz*
Helfferich, F. u. *M. S. Plesset*, Ionenaustausch. **R. 158**, 71
Heller, W. u. *T. L. Pugh*, Brechungsindex kolloider Partikel, experimentelle Untersuchung über den Einfluß v. Lichtstreuung. **R. 156**, 166
Helling, W., Aluminium, Glanzeloxierung. **R. 158**, 95
Hellwege, K. H., R. Kaiser u. *K. Kuphal*, Hochpolymere, Torsionsschwingungen an gedehnten —. **O. 157**, 27
Hellwege, K. H., R. Kaiser u. *G. R. Lampe*, Polyäthylen, UR-Spektrum im Hochvakuum kondensierter Abbauprodukte. **O. 156**, 29
Hemni, M. u. a. s. *M. Takemori*
Henderson, K. u. a. s. *L. M. Kozloff*
Heneka, H. u. a. s. *F. A. Henglein*
Henglein, A., C. Schneider u. *W. Schnabel*, Polymethacrylester, Abbau. **R. 156**, 178
Henglein, F. A., G. Abelsnes, H. Heneka u. a., Organosilderivate v. Dicarbonsäuren, Oxycarbonsäuren u. Zuckern. **R. 156**, 87
Henning, K. u. *P. Venter*, Aminosäuren im frischen und gärenden Traubenmost, qualitativer Nachweis. **R. 158**, 93
Henrici-Olivé, G., S. Olivié u. *G. V. Schulz*, Polymethylacrylat, Übertragungskonstante u. Konstitution. **R. 156**, 95
Hermans, J. J. s. *H. J. L. Schuurmans*
Herr, E. B. s. *D. E. Koshland*, jr.
Hess, K., E. Gütter u. *H. Mahl*, Fortisan, Ultratextur. **O. 158**, 115
Heyns, K. u. *G. Lengler*, Gelatine, N- und C-Endaaminosäuren. **R. 156**, 192
Hilbert, G. E. u. a. s. *I. A. Wolff*
Hindin, S. G. u. a. s. *G. A. Mills*
Hinz, W., Glasoberflächen, Versuche über Ionenaustausch. **R. 156**, 191
Hinz, W. u. *P.-O. Kunth*, Magnesiumsalz- und Wasserglaslösungen, Fällungsprodukte. **R. 156**, 191
Hirai, T., T. Shimomura u. *Y. Nishikawa*, Tabakmosaikvirus, Einfluß von Thiosemicarbazonen. **R. 158**, 87
Hirami, M. u. a. s. *H. Inagaki*
Hirsch-Ayalon, P., Membrane, imprägnierte. **R. 157**, 69
Hizukuri, S. u. *Z. Nikuni*, Mizellengröße von Kartoffelstärke. **R. 156**, 173
Hobbs, L. M., S. C. Kothari, V. C. Long u. a., Polyvinylacetat, Viskosität verdünnter Lösungen. **R. 156**, 86
Hodge, A. J. u. a. s. *M. J. Glimcher*
Hodgman, Ch. D., Handbook of Chemistry and Physics. **B. 158**, 69
Hoeve, C. A. J. u. *G. C. Benson*, Mizellenbildung in Waschmittellösungen, statistisch-mechanische Theorie. **R. 157**, 170
Höfler, K., Spirogyren u. Zygnemen, Aluminiumsalz-Wirkung. **R. 158**, 75
Hofmann, U. u. a. s. *K. Kuhn*
Hofmann, U. u. a. s. *A. Weiss*
Holik, L. u. *H. Nowotny*, Elektrolytkondensatoren, Aufbau von Oxydschichten. **R. 157**, 188
Holland, J. F. s. *W. Regelson*
Holm, C. F., G. C. Bailey u. *A. Clark*, Nickeloxyd-Polymerisationskatalysatoren. **R. 157**, 182
Holm, R. H. u. a. s. *R. A. Horne*
Honegger, C. G., Papierionophorese und Papierchromatographie. **R. 157**, 85
Hopff, H. u. *H. Lüssi*, Vernetzung bei der Polymerisation von Vinylestern aromatischer Carbonsäuren. **R. 158**, 72
Hopkins, M. R., Viskoses Fließen. **R. 156**, 184
Horden, F. W. A. s. *R. W. Burley*
Hörhammer, L., H. Wagner u. *H. S. Dhinga*, Blütenflavone von Spartium junceum L. **R. 157**, 181
Hörhammer, L., H. Wagner u. *W. Leeb*, Chromatographie von Flavonen an Polyamid. **R. 156**, 186
Horkay, F. u. a. s. *A. Buzágh*
Horn, E. s. *K. Edelmann*
Horne, R. A., R. H. Holm u. *M. D. Meyers*, Adsorption von Zink (II) durch Anionenaustauscher-Harze. I. Sekundär-Kationen-Effekt. II. Stöchiometrie. **R. 158**, 93
Hotta, H. u. *T. Isemura*, Hochpolymere, Oberflächenchemie. VII. Vinylpolymere. **R. 156**, 180
Hotta, S. u. a. s. *H. Inagaki*
Hotten, B. W., Metall-Terephthalamate. **R. 158**, 96
Houwink, R., Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. **B. 156**, 83
Howard, W. H. s. *M. Dole*
Hoyer, H. W., Natriumlaurylsulfatmizelle. **R. 157**, 71

Hsieh, H. u. *A. V. Tobolsky*, Polymerisation von Isopren mit n-Butyllithium. **R. 157**, 163
Hubbard, W. D. u. a. s. *L. M. Kushner*
Hubley, C, E. u. a. s. *A. E. Leger*
Hudson, J. B. s. *S. Ross*
Hudson, P. B. u. a. s. *M. London*
Hulse, G. E. u. a. s. *D. S. Breslow*
Husemann, E. u. *E. Spingler*, Zellulose, Einfluß v. Sauerstoff auf den hydrolytischen Abbau. **R. 156**, 93
Hyde, J. C. u. a. s. *A. E. Leger*

Idelson, M. u. *E. R. Blout*, Polypeptide. XV. Infrarotspektroskopie. **R. 157**, 80
Ikeda, T., Membran-Potential, thermisches. **R. 158**, 78
Illers, K. H., Mechanische Energieabsorption. **T. 156**, 60
Imoto, M. u. a. s. *Y. Mori*
Inagaki, H., S. Hotta u. *M. Hirami*, Virialkoeffizient in Polyelektrolytlösungen mit Salzgehalt. **R. 156**, 179
Inouye, K., Ruß. **R. 156**, 91
Irving, J. T. s. *C. C. Solomons*
Isemura, T. s. *H. Hotta*
Isliker, H. C., Polystyrolsulfonate, Wechselwirkung. **R. 156**, 168
Ivin, K. J. s. *R. E. Cook*

Jackson, J. M. s. *J. E. Lu Valle*
Jahn, W., Glas, Einwirkung von radioaktiver Strahlung. **R. 158**, 95
Jain, S. K. u. a. s. *M. M. Allingham*
Jansen, H. J. u. a. s. *Ch. H. Haydel*
Jayaraman, S. K. u. a. s. *Y. Nayudama*
Jenckel, E., Polystyrole, Haftfestigkeit und Benetzungswärme carboxylsubstituierter —. **T. 157**, 61
Jen-Yuan, C. u. *S. Liang-Ho*, Polymethacrylat in Heptan, Lichtstreuung und Viskosität. **R. 156**, 177
Jirgensons, B., Organic Colloids. **B. 156**, 160
Jirgensons, B., Proteine, native u. denaturierte. IX. Plasma-Proteine. **R. 156**, 169
Joerschel, D., Beugungs-Mikroskopie polydisperser Systeme. I. Interferenztheorie eines Haufwerkes globulärer Partikel. II. Experimenteller Teil u. Auswertung. **R. 156**, 85
Jolie, R. M., Viskositätsverhalten polymerer Lösungen, Struktureinflüsse. **R. 158**, 91
Joly, M. s. *E. Barbu*
Jones, J. F., Allylamin-Methacrylsäure-„Kopolymerisat". **R. 156**, 179
Jones, J. K. N. u. a. s. *K. C. B. Wilkie*
Jones, T. G. K., Schäume, Stabilität. **R. 156**, 92
Joseph, K. T. s. *S. M. Bose*
Joslyn, M. A. u. *G. de Luca*, Aluminiumpektinate, Bildung u. Eigenschaften. **R. 157**, 78
Jost, W. u. *H. J. Oel*, Diffusion in mehrphasigen eindimensionalen Systemen. **R. 157**, 64
Jung, P., Messung der Temperaturabhängigkeit. **T. 157**, 60
Jutisz, M. s. *E. J. Noble*

Kagawa, I. s. *M. Nagasawa*
Kahler, H. u. *J. Shack*, Desoxyribonukleat, Sedimentation. **R. 157**, 78
Kaiser, R., Polyäthylen, Dehngeschwindigkeit auf Orientierung und Kristallinität. **O. 158**, 63
Kaiser, R., Polyäthylenproben mit verschiedener Anisotropie, Ausmessung der Absorptionsverteilung. **O. 158**, 108
Kaiser, R. u. a. s. *K. H. Hellwege*
Kamath, P. M. u. a. s. *H. C. Haas*
Kamiya, N. u. *K. Kuroda*, Protoplasmaströmung am Myxomyceten-Plasmodium, Geschwindigkeitsverteilung. **R. 157**, 164
Kämmerer, H. u. *W. Rausch*, p-Kresol-Formaldehydkondensate mit einheitlicher Konstitution und einheitlicher Molekelgröße, Darstellung höhermolekularer —. **R. 156**, 87
Kammermeyer, K., Siliconkautschuk als selektives Trennungsmittel. **R. 157**, 185
Kanagy, J. R. u. *J. M. Cassel*, Kollagen, Benetzungswärmen von modifiziertem —. **R. 157**, 172
Kannebley, G., Epoxyd-Harze, Kinetik der Härtung. **R. 157**, 182
Kantner, E. s. *H. P. Gregor*
Karady, St. u. a. s. *T. G. Kováts*
Kargin, V. A. u. a. s. *P. I. Zubov*
Kärkelä, A. u. *E. Kulonen*, Elastin, Struktur. **R. 157**, 76
Karsch, K. H. u. *H. Meys*, Thermodynamische Eigenschaften verschiedener PST.-Lösungen. **T. 157**, 60
Karush, F., Disulfidbindungen bei der Antikörper-Spezifität. **R. 156**, 172
Karush, F. s. *G. Markus*
Kashiwagi, M., Oberflächenaktive Substanzen, Schaumeigenschaften u. Struktur. **R. 157**, 71
Kästner, S., Visko-Elastizität, phänomenologische Theorie. III. **O. 156**, 142
Kästner, S., Visko-Elastizität, phänomenologische Theorie. IV. Lineare Theorie der Relaxation isotroper Medien. **O. 157**, 133
Katchalski, E. u. a. s. *A. Patchornik*
Katchalsky, A. s. *J. R. Miller*
Kato, K., Reyon-(Viskosekunstseide-)querschnitte, Direktfärbung. **R. 156**, 95
Kato, M. u. a. s. *T. Katsurai*
Katsurai, T., M. Kato u. *K. Sone*. Farbstoffe, die spontan zerspringen. **O. 156**, 79
Katsurai, T. u. *M. Tanaka*, Autoklavierungsprozess, direkte Beobachtung. Thermofarbe der Ionenlösung. **O. 158**, 58
Katzen, H. M. u. a. s. *M. R. Stetten*
Käufer, H. u. *G. Martin*, Polyäthylen, Zerreißen von Hoch- und Niederdruck—. **O. 157**, 124
Kaufman, S. u. *C. R. Singleterry*, Mizellbildung von Sulfonaten in Benzol, Einfluß des Kations. **R. 157**, 168
Kawai, T. u. *S. Saito*, Polymere Lösungen, anomales Viskositätsverhalten. **R. 156**, 160
Kay, R. L. u. *D. A. MacInnes*, EMK-Zentrifuge. **R. 157**, 63
Keefer, E. H. u. a. s. *P. J. Flory*
Kegeles, G. s. *A. Biancheria*
Keil, A., Kontaktspitzen, Struktur. **R. 157**, 188
Keilin, D. u. *E. F. Hartree*, Suspensionen pigmentierter Partikel, spektrophotometr. Untersuchung. **R. 158**, 71
Keler, M. u. a. s. *Z. Pucar*
Kenchington, A. W. u. *W. E. Lauder*, Gelatine mit einigen bifunktionellen Reagenzien. **R. 156**, 192
Kennedy, J. W. s. *G. Friedlander*
Kerber, R., Acrylnitril, Einfluß des Sauerstoffes bei der Polymerisation. **R. 157**, 177
Kern, W. u. a. s. *R. C. Schulz*
Kerr, S. E. u. a. s. *U. Al-Khalidi*
Kertesz, Z. I. s. *R. E. Glegg*
Kilian, G., Röntgenuntersuchungen. **T. 157**, 61
Kilian, H. G. u. *G. Butenuth*, Teflon, Struktur. **T. 157**, 61
King, A. s. *H. Fromherz*
King, M. V., Proteinkristalle, Röntgenstrahlenbeugungsdiagramme. **R. 158**, 87
Kipling, J. J. u. *D. B. Peakall*, Adsorption an SiO_2- und TiO_2-Gelen. **R. 157**, 165
Kirchner, H. u. a. s. *W. Noll*
Kirkwood, J. G. u. a. s. *J. R. Cann*
Kirkwood, J. G. u. a. s. *W. Moffitt*

Kitahara, A., Dodecylammoniumsalze von Fettsäuren in unpolaren Lösungsmitteln, Mizellenbildung. **R. 156**, 93
Kitahara, A., Mizellenkonzentration eines Detergens. **R. 157**, 72
Kitaoka, M. u. a. s. *N. Takemori*
Kleinschmidt, W. J. u. *J. A. Manthey*, Nukleinsäure, quantitative Bestimmung. **R. 157**, 180
Klevens, H. B., Fluorcarbonsäure, Assoziation. **O. 158**, 53
Kling, W. u. *H. Lange*, Flüssigkeiten in Kapillaren, Kinetik des Eindringens und der Verdrängung. **O. 158**, 150
Klostergaard, H. u. *R. A. Pasternak*, Milchproteine, Untersuchung mit Elektrophorese. **R. 157**, 78
Klotz, I. M. u. *J. Ayers*, Proteinmoleküle, Schlußfolgerungen bezüglich der Oberflächeneigenschaften. **R. 156**, 93
Klotz, I. M. u. *R. E. Heiney*, Proteine, Änderung in der Topographie. **R. 157**, 75
Knapp, O., Kristalle in Silikatgläsern, Entstehung. **R. 156**, 191
Knobloch, A. u. a. s. *R. Vendrely*
Kobatake, Y., Membrane, irreversible elektrochemische Prozesse. **R. 158**, 80
Kobayashi, H., Polyacrylnitril, Fraktionierung. **R. 158**, 90
Koch, G. u. a. s. *A. Weiss*
Koch, R. J. s. *K. E. Polmanteer*
Kocot, D. s. *W. Tomassi*
Koffler, H., G. E. Mallett u. *J. Adye*, Biologische Stabilität, molekulare Ursache. **R. 157**, 65
Kohn, J., Immuno-elektrophoretische Methode. **R. 156**, 182
Kolthoff, I. M., A. Anastasi, W. Stricks u. a., SH- und S—S-Gruppen von Proteinen, Reaktivität. I. **R. 156**, 172
Kolthoff, J. M. u. a. s. *E. J. Meeman*
Koltun, W. L., p-Carboxyphenylazo-Insuline. **R. 158**, 85
Kondo, T. u. a. s. *K. Meguro*
Konopicky, K. u. *G. Engel*, Korngrößenverteilung — Porengrößenverteilung. **R. 156**, 191
Kooch, W. u. a. s. *I. J. Gruntfest*
Kooijman, P. L. s. *C. Kortland*
Kornberg, S. R., Polyphosphate, Adenosintriphosphatsynthese aus — durch Enzyme v. Escherichia Coli. **R. 157**, 66
Kortland, C. u. *P. L. Kooijman*, Synthetische Reinigungsmittel. **R. 156**, 166
Kortüm, G., Lehrbuch der Elektrochemie. **B. 158**, 67
Kosfeld, R., Kernmagnetische Resonanzmessungen. **T. 157**, 60
Koshland, D. E. jr. u. *E. B. Herr*, Myosin, enzymatische Hydrolyse. **R. 156**, 164
Kothari, S. C. u. a. s. *L. M. Hobbs*
Kováts, T. G., A. Reök u. *St. Karady*, Shwartzmann-Phänomen, Lipoproteinmuster. **R. 158**, 75
Kozloff, L. M., M. Lute u. *K. Henderson*, Virus-Invasion, I., II. u. III. **R. 156**, 163
Kragh, A. M., Gelatine, Stabilisierung von Emulsionen durch —. **R. 156**, 192
Kramer, E., Tabakmosaikvirus, elektrophoretische Untersuchungen an Mutanten. **R. 156**, 89
Kramer, E. u. *H.-G. Wittmann*, Tabakmosaikvirus-Stämme, elektrophoretische Untersuchungen der A-Proteine. **R. 157**, 174
Krampitz, G., Eiweißhydrolyse, Verbesserung durch Proteinvorbehandlung. **R. 156**, 169
Kranz, G. s. *J. Wiegmann*
Kratky, O. u. *R. Breiner*, Zellulosenitrat, Verknäuelungsgrad. **R. 158**, 87
Kraus, G. u. *J. F. Svetlik*, Elastomere, elektrische Leitfähigkeit. **R. 156**, 189
Krigbaum, W. R. s. *D. K. Carpenter*
Krimm, S. s. *C. Y. Liang*
Krishnan, T. S. u. a. s. *Y. Nayudama*
Kronman, M. J. u. *J. F. Foster*, Rinderserumalbumin, Sedimentation und opt. Drehung. **R. 157**, 77
Krull, W. s. *K. Ueberreiter*
Kryszewski, M., Polymethacrylsäure, Einfluß auf molekulare Refraktion. **R. 156**, 180
Kryszewski, M. u. a. s. *A. Ciferri*
Kuhn, K., W. Grassmann u. *U. Hofmann*, Kollagen, elektronenmikroskopische Anfärbung. **R. 158**, 85
Kuhn, P. u. *G. Schimmel*, Glasfäden, elektronenmikroskopische Untersuchungen. **R. 156**, 190
Kuhn, W., Fadenmoleküle, Zeitbedarf der Längsteilung von miteinander verzwirnten —. **R. 156**, 84
Kulonen, E. s. *A. Kärkelä*
Kumanomido, H. u. a. s. *T. Sasaki*
Kumins, C. A., C. J. Rolle u. *J. Roteman*, Wasserdampfdiffusion durch Vinylchlorid-Vinylacetatcopolymere. **R. 157**, 182
Kummerow, F. A. s. *K. A. Narayan*
Kummerow, F. A. u. a. s. *L. A. Witting*
Kunth, P.-O. s. *W. Hinz*
Küntzel, A., Ü. Cars u. *E. Heidemann*, Kollagen-Gelatine-Umwandlungen. **R. 156**, 192
Kuphal, K. u. a. s. *K. H. Hellwege*
Kuroda, H., Aktivkohlen, Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen. **R. 157**, 62
Kuroda, K. s. *N. Kamiya*
Kushner, L. M., W. D. Hubbard u. *R. A. Parker*, Kationenseifen, Trübung u. Viskositätsmessungen in Wasser und Natriumchloridlösungen. **R. 156**, 92

Labouesse. J., Carboxypeptidase A, Oberflächendenaturierung. **R. 157**, 75
Lajtha, L. G., Desoxyribonukleinsäure, Strahleneinfluß. **R. 156**, 162
Laker, D., Polyvinylchlorid-Lösungen, Lichtstreuungsmessungen. **R. 157**, 81
Lakhanpal, M. L. u. *E. A. Flood*, Adsorbat-Adsorben-Systeme, Zug u. Spannung. IV. Kontraktionsverhalten v. Aktivkohle. **R. 156**, 90
La Mer, V. K. s. *M. Blank*
Lampe, G. R. u. a. s. *K. H. Hellwege*
Lane, W. R. s. *H. L. Green*
Lange, H., Waschprozess, energetische Wechselwirkung zwischen Textilfasern u. Pigmentschutz. **O. 156**, 108
Lange, H. s. *W. Kling*
Langmaack, L., Alginattypen, viskosimetrische Bestimmung der Durchschnittspolymerisationsgrade von verschiedenen — und deren Veränderung beim thermischen Abbau. **O. 156**, 32
Langton, N. H. u. *P. Vaughan*, Polystyrol, Abbau. **R. 156**, 175
Lanza, V. L. u. a. s. *D. W. McCall*
Larin, N. M., Serumprotein, Einfluß von Ultravioletbestrahlung auf die elektrophoret. Eigenschaften. **R. 157**, 164
Larsen, H. A. u. *H. G. Drickamer*, Polymere, mechanischer Abbau und Vernetzung. **R. 158**, 94
Lassleben, P., Oberflächenspannung des Wassers in natürlichen stehenden und fließenden Gewässern. **R. 156**, 90
László, Z., Wechselstromelektroosmose, Frequenzabhängigkeit. **O. 156**, 76
Latner, A. L. u. *A. H. Zaki*, Stärke-Gel-Elektrophorese, Anwendung zur Untersuchung der Vitamin B_{12}-Bindung durch Serumproteine. **R. 157**, 67
Latner, A. L. u. *A. H. Zaki*, Stärkegelelektrophorese tierischer Seren. **R. 157**, 163

Lauder, W. E. s. *A. W. Kenchington*
Lauer, K. u. *J. E. Ayer*, Zellulose-Methanol, System. **R. 156**, 167
Laurence, D. J. R. u. a. s. *J. A. V. Butler*
Lautsch, W., W. Broser u. *V. Gödicke*, Energieübertragung, Versuche. **R. 157**, 66
La Valle, J. E. u. *J. M. Jackson*, Silberbromid, Zeta-Potential bei Anwesenheit verschiedener photographisch interessanter Substanzen. **R. 157**, 167
Leach, A. A. s. *J. E. Eastoe*
Leeb, W. u. a. s. *L. Hörhammer*
Leenerts, L. O. u. *H. J. Myers*, Schaumstabilität von Haushalts-Geschirrspülmitteln, qualitative Bestimmung. **R. 156**, 192
Lefschetz, S., Differential Equations. **B. 156**, 160
Leger, A. E., R. L. Haines, C. E. Hubley u. a., Aluminium-Di und Tri-Seifen, Struktur. **R. 156**, 92
Lehmann, R. s. *A. Wiemer*
Lengler, G. s. *K. Heyns*
Lennon, J. W., Keramische Produkte. **R. 157**, 188
Lerner, A. B. s. *J. I. Harris*
Levi, D. W. u. a. s. *P. C. Scherer*
Levine, O. u. *W. A. Zisman*, Monomolekulare Schichten, physikalische Eigenschaften. I. **R. 156**, 165
Levine, O. u. *W. A. Zisman*, Monomolekulare Schichten, physikalische Eigenschaften an der Grenzfläche Festkörper-Luft adsorbierter —. II. Mechanische Festigkeit aliphatischer polarer Verbindungen. **R 157**, 166
Lewicki, W. s. *W. Tomassi*
Lexmond, M. J. s. *H. G. Bungenberg de Jong*
Li, N. C., B. E. Doody u. *J. M. White*, Metall-Komplexe von Glycin-Peptiden, Histidin u. verwandten Substanzen. **R. 157**, 170
Liang, C. Y. u. *S. Krimm*, Ultrarotspektren von Hochpolymeren. VI. Polystyrol. **R. 157**, 177
Liang-Ho, S. s. *C. Jen-Yuan*
Liddle, A. M. u. *D. J. Manners*, α-1;4-Glukosane. III. Mehrfachverzweigung in Glycogen u. Amylopektin. **R. 157**, 171
Liebermann, S. u. a. s. *B. F. Erlanger*
Lienhard, Kl. u. a. s. *F. A. Henglein*
Liese, W. u. *K. H. Meyer*, Zellarten im Holz, quantitative Bestimmung. **R. 156**, 186
Lietz, J. u. *W. Münchberg*, Quarzgläser, Veränderung γ-bestrahlter — durch Elektrolyse. **R. 156**, 96
Lifson, S., Polyelektrolytmoleküle in Lösung, Potential kugelförmig. **R. 156**, 85
Lifson, S., Polyelektrolyte, Wechselwirkung mit Nachbarn und symmetrische Eigenschaften. **R. 158**, 71
Lindgren, E. R., Viskoses Fließen, Umklapp-Prozeß. **R. 158**, 70
Lindgren, P.-H., Röntgenstrahleninterferenzkreise in polykristallinen Präparaten. **R. 158**, 71
Lindsley, Ch. H. s. *B. J. Barrett*
Lipatova, G., Stärke, Struktur von Verdickungsmittel. **R. 158**, 84
Logan, J. u. a. s. *M. Vaughan*
Logie, D., Ionenaustauschermembranen, analytisches Trennungsverfahren. **R. 156**, 188
Lommer, E. u. *H. Thurm*, Chemotechniker, Laborhandbuch. **B. 156**, 160
London, M., R. McHugh u. *P. B. Hudson*, Enzymkatalyse und Denaturierung. I. **R. 158**, 86
Long, V. C. u. a. s. *L. M. Hobbs*
Lorenz, O. u. *E. Echte*, Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 18. Mitt. Über die Vulkanisation des Naturkautschukes. **R. 157**, 185
Lozaityte, J. s. *M. B. Mathews*
de Luca, G. s. *M. A. Joslyn*
Lüdecke, C., Wachsindustrie, Taschenbuch. **B. 158**, 69
Luijpen, A. F. M. G., Fischproteine, Denaturierung. **R. 157**, 175
Lukyanova, O. I., E. E. Segalova, P. H. Rehbinder, Zementhydratation, Wärmeentwicklung. **R. 158**, 95
Lundberg, R. D. u. *P. Doty*, Polypeptide, XVII. Untersuchung der Kinetik. **R. 157**, 79
Lundstedt, O. W. u. *E. M. Bevilacqua*, Polystyrol-Naturkautschuk-Verschnitte. **R. 157**, 184
Lüssi, H. s. *H. Hopff*
Lute, M. u. a. s. *L. M. Kozloff*
Luzzati, V. u. a. s. *M. Champagne*
Lycke, E., Poliomyelitisvirus, Inaktivierung durch Formaldehyd. **R. 158**, 74

MacEwan, D. M. C., Fourier Transform Methods for Studying X-Ray Scattering from Lamellar Systems. **O. 156**, 61
MacEwan, T. H. u. a. s. *A. Cameron*
Mach, W. J., Urzeugung des Lebens auf der Erde, kolloidchemischer Beitrag. **W. K. 158**, 65
Machu, W. u. *B. Soliman El Gendi*, Eisen in verdünnter Schwefelsäure, Korrosion. **R. 156**, 191
MacInnes, D. A. s. *R. L. Kay*
Mackenzie, R. C., Differential Thermal Investigation of Clays. **B. 157**, 159
MacRae, T. P. u. a. s. *R. D. B. Fraser*
Maeda, M., Anodische Passivierung von Metallen, Wirkungsmechanismus der Chlorionen. **R. 156**, 90
Mager, J. s. *Y. Avi-Dor*
Magnan de Bornier, B., Ferritin und Apoferritin. III. **R. 156**, 174
Magnan de Bornier, B. u. *Ch. Benezech*, Ferritin und Apoferritin, Viskosität. **R. 156**, 174
Mahl, H., Seifenpartikel, Veränderung bei Ultrabeschallung. **O. 156**, 113
Mahl, H. u. a. s. *K. Hess*
Mahler, H. R. u. a. s. *D. Fraser*
Malcolm, B. R. u. a. s. *A. Elliott*
Mallett, G. E. u. a. s. *H. Koffler*
Malmon, G., Röntgenkleinwinkelstreuung, Untersuchung von Katalase mittels —. **R. 156**, 170
Mandelkern, L. s. *S. S. Rogers*
Mangan, J. L. u. a. s. *A. C. Chibnall*
Manners, D. J. s. *A. M. Liddle*
Manthey, J. A. s. *W. J. Kleinschmidt*
Markus, G. u. *F. Karush*, Serumalbumin, Einwirkung von Azo-Farbstoff-Anionen. **R. 157**, 170
Marr, E. B. u. a. s. *E. J. Crane*
Marshak, A. u. *R. P. Benoit*, Asterias-Eier, Quellung der Kerne. **R. 157**, 164
Marshall, T. J., Permeabilität u. die Größenverteilung der Poren. **R. 156**, 89
Marvel, C. S. u. *W. W. Moyer*, jr., Polyamypholyte mit gleichmäßiger Struktur. Synthese. **R. 156**, 88
Martienssen, W., Elektronen in Kristallen, effektive Masse. **R. 156**, 84
Martin, G. s. *H. Käufer*
Mason, S. G. s. *J. L. Gardon*
Mathews, D. H., Gas-Adsorption u. Luft-Permeabilität, Messung der spez. Oberfläche. **R. 156**, 164
Mathews, M. B. u. *J. Lozaityte*, Natriumchondroitinsulfat-Protein-Komplexe. **R. 158**, 88
Matlack, A. S. u. a. s. *D. S. Breslow*
Matsudaira, H. u. a. s. *R. Vendrely*
Matsumiya, H. s. *Y. Tonomura*
Matsumoto, M. u. *Y. Ohyanagi*, Polyvinylalkohol, Gelierungsgeschwindigkeit. **R. 158**, 91
Matsuo, H., Polychlortrifluoräthylen, Untersuchung der Kristallinität. **R. 157**, 79
Matthaes, W., Alkalizellulose, Sulfidierung. **O. 158**, 28
Matthes, A., Perlon-Gleichgewicht, Theorie. **O. 158**, 62

Matting, A. u. *K. F. Hahn*, Metallklebtechnik, Versuche. **R. 156**, 192
Mau, G. u. a. s. *W. Scheele*
Maurer, P. H. s. *J. S. Ram*
Maury, P. u. a. s. *P. T. Mora*
Mayorca, G. Di. u. a. s. *M. Rosoff*
McAlister, A. s. *R. F. Steiner*
McCall, D. W., Äthylenpolymere, Diffusion. I. Kinetik der Desorption. II. Desorption von Wasser. **R. 158**, 90
McCall, D. W. u. *W. P. Slichter*, Polyäthylen, Molekularbewegung. **R. 156**, 176
McCosham, J. V., Sedimentationsgeschwindigkeit auf Molekeln mit Zwischengrößen, Erweiterung der Theorie. **R. 157**, 162
McDevit, W. F. s. *B. B. Burnett*
McDonald, H. J. u. *L. V. McKendell*, Chromatographie, zwei-dimensionale — auf rotierendem Papiertisch. **R. 156**, 185
McGill, R. M. s. *H. A. Smith*
McHugh, R. u. a. s. *M. London*
McKendell, L. V. s. *H. J. McDonald*
McMaster, P. D. u. *J. L. Edwards*, Antigene, Verhalten. **R. 157**, 66
McMillan, I. D. s. *M. Gordon*
McRae, T. P. s. *R. D. B. Fraser*
McVenzie, H. A. u. a. s. *A. N. Glazer*
Meeman, E. J., *J. M. Kolthoff*, *N. Tamberg* u. a., Styrol, Emulsionspolymerisation. **R. 156**, 179
Meguro, K., *T. Kondo* u. *N. Ohba*, Grenzflächenaktive Substanzen, neue analytische Methode für die Daten der elektrischen Leitfähigkeit. **R. 157**, 168
Mehler, A. u. a. s. *A. Weiss*
Mehrotra, K. N. s. *A. N. Bose*
Mende, H. G., Kristalldioden- und Transistoren-Taschen-Tabelle. **B. 157**, 61
Mendelson, R. A., Latex von synthetischem Gummi, Untersuchung des elektronischen Effekts. **R. 156**, 189
Merker, E., Tannenläuse der Gattung Dreyfusia, Chromatographische Artbestimmung. **R. 158**, 74
Merker, L. u. *H. Wondratschek*, Bleigläser u. -email, kristalline Phasen. **R. 157**, 88
Merz, A., Weichmacher, hochmolekulare, Flüchtigkeits- und Migrationsbestimmung. **R. 157**, 86
Merz, A. s. *K. Zöhrer*
Meselson, M., *F. W. Stahl* u. *J. Vinograd*, Sedimentationsgleichgewicht von Makromolekülen in Dichtegradienten. **R. 157**, 63
Mey, H. s. *K. H. Karsch*
Meyer, J. A. u. a. s. *I. Sobolev*
Meyer, K. H. s. *W. Liese*
Meyers, M. D. u. a. s. *R. A. Horne*
Michelson, A. M., Ribonukleinsäure, Synthese. **R. 158**, 73
Miessner u. *U. Grigull*, Verfahrenstechnik, Fortschritte. **B. 156**, 159
Miller, J. R. u. *A. Katchalsky*, Polyampholyte, Adsorption. **R. 158**, 79
Miller, M. L., Block- und Pfropf-Polymere. I. Pfropf-Polymere aus Acrylamid und Acrylonitril. II. Blockpolymere aus Acrylamid und Acrylnitril. **R. 158**, 91
Milliken, T. H. u. a. s. *G. A. Mills*
Mills, G. A., *S. Weller*, *S. G. Hindin* u. a., Tonerde, Beziehungen zwischen Dehydratisierung und katalytischen Eigenschaften. **R. 158**, 81
Mino, G. u. a. s. *W. M. Thomas*
Minoura, Y., u. a. s. *Y. Mori*
Misra, G. S. u. a. s. *R. N. Chadha*
Mitchell, J. C., *A. E. Woodward* u. *P. Doty*, Polypeptide, XVI. Polydispersität und Konfiguration. **R. 157**, 80
Mitchell, P., Membrantransport aus Untersuchungen an Bakterien, allgemeine Theorie. **R. 156**, 89
Mitchell, R. L. u. a. s. *W. J. Alexander*
Mitra, S. P. u. *D. Prakash*, Photoadsorption durch indische Tone. **R. 157**, 166
Mitz, M. A., Proteine, Löslichkeit in Gegenwart von von Kohlendioxyd. **R. 156**, 95
Miyazaki, M., Hefe-Ribonukleinsäure, Abbau durch Lanthanhydroxyd. **R. 157**, 172
Mizushima, S., *T. Shimanouchi*, *M. Tsuboi* u. a., Polypeptidkette, nahe Infrarotspektren von Verbindungen mit 2 Peptidbindungen. VI. **R. 158**, 90
Modreanu, F., *S. Fisel* u. *A. Carpov*, Papierchromatographische Trennung, neue Methode. **R. 156**, 185
Moffitt, W., *D. D. Fitts* u. *J. G. Kirkwood*, Optische Aktivität von Polymeren mit Helixstruktur, Kritik der Theorie. **R. 157**, 63
Montgomery, E. N. u. *F. R. Senti*, Stärke, Trennung von Amylose. **R. 158**, 89
Moos, J. A. u. a. s. *J. H. Bowes*
Moore, J. E. u. *R. A. O'Connell*, Wolle, Eigenschaften mit Diisocyanaten veredelter —. **R. 156**, 189
Mora, P. T. u. *J. W. Wood*, Polysaccharide, synthetische. I. Polykondensation. II. Fraktionierung. **R. 158**, 73
Morawetz, H. s. *R. E. Schachat*
Mori, Y., *Y. Minoura* u. *M. Imoto*, Vinylpolymerisation, XXII. Bestimmung der Länge und der Anzahl der auf Naturkautschuk gepfropften Polystyrolzweige. **R. 157**, 184
Morioka, Y. u. a. s. *N. Takemori*
Morita, H. u. *A. V. Tobolsky*, Isopren mit organometallischen Verbindungen, Polymerisation. **R. 157**, 177
Morris, R. E. u. *P. T. Wagner*, Nitril-Kautschuk im Isooktan-Gemisch, Quellung. **R. 156**, 188
Mostafa, M. A. K., Additionspolymeren durch Ultraschallwellen, Abbau. **R. 157**, 179
Moyer, jr. *W. W.* s. *C. S. Marvel*
Mühlberger, H., Polieren von Metallen, Beobachtungen beim elektrolytischen —. **R. 157**, 188
Mukerjee, P., Elektroviskoser Effekt in kolloiden Systemen. **R. 158**, 82
Mukherji, A. K. u. *A. K. Dey*, Natrium-Alizarin-3-Sulfonat als Kolloidelektrolyt. **O. 158**, 147
Mukoyama, S. s. *Y. Tsuda*
Müller, F. H., Plastisch elastisches Verhalten. **T. 157**, 59
Müller, F. H. s. *Ad. Engelter*
Müller, K., Linsensysteme für Elektronenmikroskopie. **R. 156**, 185
Müller, L. s. *O. W. Neuhaus*
Münchberg, W. s. *J. Lietz*
Mundinger, E., Molkereilaboratorium, ABC. **B. 156**, 160
Mundry, K. W., Vergilbungsvirus der Rüben, Korrelation zwischen Partikellänge und Infektiosität. **R. 157**, 163
Münster, A. s. *H. Diener*
Münster, A. u. *K. Sagel*, Opaleszenz, fester Lösungen. kritische —. **R. 156**, 86
Murakami, H., Rotationsdispersion von Protein und DNS. **R. 157**, 176
Mushran, S. P. u. a. s. *S. K. Bose*
Myers, H. J. s. *L. O. Leenerts*

Nachtigall, K. u. *Th. G. F. Schoon*, Kautschukdispersionen in Bitumen, mikroskopische Untersuchung. **O. 156**, 122
Naeser, G. u. *W. Scholz*, Reaktionsvermögen von festen Stoffen, Einfluß einer mechanischen Bearbeitung. **O. 156**, 1
Nagasawa, M. u. *I. Kagawa*, Polyelektrolyte, Untersuchungen. **R. 158**, 81

Nagesawa, M. u. *I. Kagawa*, Polyelektrolytlösungen, kolligative Eigenschaften von —. Aktivitätskoeffizient des Natriumions. **R. 156**, 85
Nagy, F. u. a. s. *G. Schay*
Naik, B. G. u. *K. B. Deshpaned*, Seife-Lösungsmittel-Systeme, Lichtstreuung. I. Natriumstearat in Glyzerin und in Äthylenglykol. **R. 157**, 169
Naismith, W. E. F., Conarachin II mit Metallsalzen, Verzweigung. **R. 157**, 176
Naismith, W. E. F. u. *R. K. Williams*, Arachin und Conarachin II, Untersuchung der Denaturierungsgeschwindigkeiten von —. **R. 156**, 171
Nakagaki, M., Schaumbildung und ihre experimentelle Verifizierung. **R. 157**, 70
Nakano, M. u. a. s. *N. Takemori*
Nakhre, Pr. u. a. s. *F. A. Henglein*
Nandi, U. S., Methylmethacrylat, Geschwindigkeitskonstanten bei der Polymerisation. **R. 157**, 178
Narayan, K. A. u. *F. A. Kummerow*, Fettsäuren und Proteine. **R. 158**, 85
Narayanamurti, D. u. *R. C. Gupta*, Rheology of adhesives. IV., V. **O. 158**, 47, 49
Natta, G., I. Pasquon u. *E. Giachetti*, Propylen, Kinetik der Kettenwachstums- und Abbruchsprozesse bei der stereospezifischen Polymerisation. **R. 157**, 177
Nayudama, Y., S. K. Jayaraman u. *T. S. Krishnan*, Gerbung mit Formaldehyd, Einfluß von Salzen. I. **R. 157**, 187
Nemetschek, Th., Mullit, elektronenmikroskopische Untersuchungen. **O. 156**, 46
van Ness, H. C., O. E. Dwyer u. *W. W. Slobb*, Styrol und Methanol aus Latex und synthetischem Kautschuk, gleichzeitige Entfernung. **R. 157**, 185
Neuhaus, O. W. u. *L. Müller*, Ovalbumin, Pepsinspaltung. **R. 156**, 167
Neumann, W. F. s. *J. S. Wiberg*
Neurath, H. s. *J.-F. Pechére*
Newell, G. F. s. *S. H. Genensky*
Newman, M. S., Sterische Effekte in der Organischen Chemie. **B. 156**, 82
Nicolaieff, A. u. a. s. *M. Champagne*
Nielsen, A. E., Keimbildung bei der Bariumsulfatfällung. **R. 157**, 64
Niemann, A., Glutamin und Asparagin in Pflanzensäften, Bestimmung. **R. 157**, 181
Nikuni, Z. s. *S. Hizukuri*
Nilsson, G., Dodecylsulfat, Adsorption. **R. 158**, 78
Nishikawa, Y. u. a. s. *T. Hirai*
Nitta, J. u. a. s. *H. Tadokoro*
Nitzsche, S. u. *M. Wich*, Silikonkautschuk, Vulkanisationssysteme. **R. 157**, 87
Niven, J. S. F. s. *J. A. Armstrong*
Nizet, A., Biosynthese des Häms und des Globins, Untersuchungen. **R. 157**, 67
Nobel, P. C. s. *W. F. Bon*
Noble, E. J. u. *M. Jutisz*, Ovomucoid, Anwesenheit von freien C-terminalen Gruppen in —. **R. 156**, 171
Noda, H., Sedimentation von Kugeln, Suspension endlicher Konzentration. **R. 156**, 91
Nogaj, A., 4. Aachener Kunststoffkolloquium. **T. 157**, 59
Noll, W., H. Kirchner u. *W. Sybertz*, Silikate mit röhrenförmig gebauten Primärkristallen, Adsorptionsvermögen und spezifische Oberfläche. **O. 157**, 1
Noll, W. s. *K. Damm*
Nomura, S. u. a. s. *N. Takemori*
Nord, F. F. u. a. s. *L. Terminiello*
Norman, A. u. *J. A. Field*, jr., Desoxyribonukleinsäure, Untersuchung der elektrischen Doppelbrechung. **R. 156**, 169
Norris, F. H. u. *R. S. Stein*, Polymere, Lichtstreuung dünner Filme. VI. Streuung von orientierten Polymeren. **R. 157**, 181
Norris, K. P. u. *J. E. S. Greenstreet*, Kasein und Lactose, Ultrarot-Absorptionsspektren. **R. 158**, 87
Nowotny, H. s. *L. Holik*
Nuenke, B. J. u. a. s. *L. W. Cunningham*

Oburger, W., Isolierstoffe in der Elektrotechnik. **B. 158**, 69
O'Connell, R. A. s. *J. E. Moore*
Oehme, F., Dielektrische Meßmethoden für chemische Strukturbestimmungen. **B. 158**, 69
Oel, H. J. s. *W. Jost*
Ogata, N. s. *H. Yumoto*
Ogryzlo, E. A. s. *B. L. Flunt*
Ohba, N. u. a. s. *K. Meguro*
Ohyanagi, Y. s. *M. Matsumoto*
Okada, S. u. *G. Gehrmann*, Desoxyribonuklease, Röntgenstrahlen-Inaktivierung. IV. **R. 157**, 66
O'Konski, Ch. u. *F. E. Harris*, Tröpfchen, elektrische freie Energie und Deformation. **R. 158**, 83
O'Konski, C. T. u. *R. M. Pytkowicz*, Makromoleküle, elektrische Eigenschaften. II. **R. 157**, 66
Olds, D. W. u. a. s. *I. A. Wolff*
Olivé, S. u. a. s. *G. Henrici-Olivé*
Van Olphen, H., Oberflächenleitfähigkeit verschiedener Ionenformen. **R. 157**, 68
Oncley, J. L., K. W. Walton u. *D. G. Cornwell*, Blutserum, menschliches. **R. 157**, 67
Oster, G. s. *M. Taniyama*
Oster, G. u. *O. Shibata*, Pfropfpolymere aus Polyacrylamid und Naturkautschuk, durch Bestrahlung mit UV-Licht hergestellte —. **R. 157**, 183
Oster, G. K., G. Oster u. *G. Prati*, Photopolymerisation von Acrylamid. **R. 157**, 79
Onyon, P. E., Polyacrylnitril, Molekulargewicht u. Viskosität. **R. 157**, 82
Orthmann, H. J. u. *K. Ueberreiter*, Polyäthylene, Schmelzen vermischter —. **R. 156**, 180
Osawa, Y., Papierchromatographie, konische. **R. 156**, 184
Oster, G. u. a. s. *G. K. Oster*
Overbeek, J. Th. G., A. Watillon u. *J. M. Serratosa*, AgJ, AgBr und AgCl in Wasser-Aceton-Mischungen, Ladungsnullpunkte von lyophoben Solen des —. **R. 158**, 82

Packter, A., Metallsalzniederschläge, die primäre Teilchengröße kristalliner unlöslicher — bestimmenden Faktoren. **R. 157**, 64
Papazian, L. A. s. *S. S. Winter*
Parker, R. A. u. a. s. *L. M. Kushner*
Parks, J. R. u. *J. R. Van Wazer*, Phosphate, Struktur u. Eigenschaften kondensierter —. XII. **R. 157**, 63
Pasquon, I. u. a. s. *G. Natta*
Pasternak, R. A. s. *H. Klostergaard*
Patani, M. J. u. a. s. *A. K. M. Trivedi*
Patat, F. s. *K. Frömbling*
Patat, F. u. *C. Schliebener*, Hochpolymere, Adsorption. **R. 158**, 94
Patchornik, A., A. Berger u. *E. Katchalski*, Poly-l-Histidin. **R. 156**, 181
Patrick, R. L., C. M. Doede u. *W. A. Vaugham*, Monomolekulare Schichten, Einfluß auf die Adhäsion. **R. 156**, 164
Patterson, A. M. u. a. s. *E. J. Crane*
Peacocke, A. R. s. *R. A. Cox*
Peakall, D. B. s. *J. J. Kipling*
Pechére, J.-F. u. *H. Neurath*, Trypsinogen, autokatalytische Aktivierung. **R. 158**, 86
Peri, J. B., Detergentien in Öl, elektronenmikroskopische Untersuchung **R. 158**, 83
Pernauer, S., Cyanophyceen, Verhalten bei osmotischen Impulsen. **R. 158**, 75

Pernis, P. u. a. s. *A. Bairati*
Perry, J. W. u. a. s. *A. Schwartz*
Petek, M. u. a. s. *Z. Pučar*
Peters, J., Hartgummi. **R. 157**, 186
Peterson, E. A. u. a. s. *J. F. Gutter*
Pethica, B. A. s. *J. J. Betts*
Pethica, B. A. u. *T. J. P. Pethica*, Randwinkelgleichgewicht. **R. 158**, 79
Pethica, T. J. P. s. *B. A. Pethica*
Petropoulus, J. C., L. E. Cadwell u. *W. F. Hart*, Acrylnitril in styrolhaltigen Alkylharzen. **R. 156**, 187
Peuckert, H., Hochdruck-Polyäthylen, Klebuntersuchungen. **R. 157**, 182
Pfennig, N., Purin- und Pyrimidinbasen auf Papierchromatogrammen, qualitativer Nachweis. **R. 156**, 95
Phelps, R. A. u. *J. R. Cann*, Proteinstruktur, Einfluß der Bindung von Ionen. II. u. III. **R. 157**, 73
Phelps, R. A. s. *J. R. Cann*
Philippoff, W., F. H. Gaskins u. *J. G. Brodnyan*, Strömungsdoppelbrechung u. Spannung. **R. 156**, 161
Phillips, D. M. u. a. s. *J. A. V. Butler*
Phillips, jr. *J. H.* u. a. s. *W. Braun*
Piskur, M. M., Literaturbericht. 23. jährl. Rückschau auf die Literatur der Fette, Öle und Detergentien. **R. 158**, 96
Picknett, R. G. s. *G. A. H. Elton*
Place, M. A. s. *P. W. Allen*
v. Platen, H. u. *H. G. F. Winkler*, Tonminerale, Plastizität u. Thixotropie v. fraktionierten. **O. 158**, 3
Plesset, M. S. s. *F. Helfferich*
Plötze, E., G. Glückert u. *R. Plötze*, Kaolinitsuspensionen, charakteristische Flüssigkeitsstrukturen in verdünnten —. **R. 157**, 168
Plötze, R. u. a. s. *E. Plötze*
Podder, S. K. s. *S. Basu*
Pohlit, W. u. *H. Schittko*, Papierelektrophorese in feuchter Kammer. I. **O. 156**, 71
Pohlit, W. u. *H. Schittko*, Eiweißmoleküle bei der Papierelektrophorese, Methode zur Messung der Beweglichkeit. II. **O. 156**, 73
Pohloudek-Fabini, R. u. *Th. Beyrich*, Papierchromatographie von Alkoholen als Xanthogenate. **R. 156**, 186
Pollack, E. u. a. s. *J. Wagman*
Polmanteer, K. E. u. *R. J. Koch*, Polysiloxane, Schwefelvulkanisation. **R. 156**, 187
Porath, J. s. *H. I. Gedin*
Poulik, M. D., Stärkegelelektrophorese. **R. 157**, 179
Powell, E. O. s. *H. M. Darlow*
Prakash, D. s. *S. P. Mitra*
Prakash, S. u. *Y. N. Chaturvedi*, Thorium-Gele mit Pyridin-Basen. **R. 158**, 84
Prakash, S. u. *Y. N. Chaturvedi*, Zirkonium Gallerten mit einer Pyridin-Base, Darstellung. **O. 158**, 130
Prakash, S. u. *A. K. Ghosh*, Ultraschallwellen, Einfluß auf die Wasserstoffionen-Konzentration u. d. Stabilität kolloider Lösungen. **O. 158**, 33
Prati, G. u. a. s. *G. K. Oster*
Prietzschk, A., Polycarbonat aus 4,4'-Dioxydiphenyl-2,2-propan, Kristallstruktur. **O. 156**, 8
Ptitsyn, O. B., Polymere, Geometrie bandförmiger —. V. Lichtstreuung durch polymere Knäuel u. Volumeneffekte. **R. 157**, 64
Pučar, Z., M. Kehler u. *M. Petek*, Serum, zweidimensionale Elektrochromatographie und Triasfärbung. **R. 156**, 162
Pučar, Z. u. *M. Petek*, Serumeiweiß, zweidimensionale Elektrochromatographie. **R. 156**, 164
Pugh, T. L. s. *W. Heller*
Purchase, M. E., Benetzungsfähigkeit, Messung von Oberflächenspannungen nach einer dynamischen Methode. **R. 158**, 92
Pytkowicz, R. M. s. *C. T. O'Konski*

Rabel, W. s. *K. Ueberreiter*
Rackis, J. J., A. K. Smith, G. E. Babcock u. a., Glycinin in saurer Lösung, Untersuchung. **R. 156**, 175
Rai, R. S., *p*-Phenylendiamin-Entwickler auf photographischen Emulsionen, Reaktion. **W. K. 158**, 158
Rai, R. S., Wolframsäure, elektrische Leitfähigkeit kolloider —. **O. 157**, 153
Ram, J. S. u. *P. H. Maurer*, Proteine, immuochemische Untersuchungen an acetylierten —. **R. 157**, 65
Ramachandran, L. K. u. *H. Fraenkel-Conrat*, Ribonukleinsäure, Proteinverunreinigung. **R. 158**, 88
Rands, D. G., Proteinlösungen, Lichtstreuung. **R. 157**, 172
Rasper, J., s. *J. Stauff*
Rathmann, G. B. u. a. s. *A. R. Shultz*
Ray, K. C. s. *B. N. Ghosh*
Ray, R. s. *L. G. Augenstine*
Reed, Ch. E., Silikone, Eigenschaften u. technische Anwendung. **B. 156**, 159
Rees, H. W. s. *A. C. Chibnall*
Rees, M. W., Proteine, Amid- und C-Endgruppen. IV. Trennung u. quantitative Bestimmung der *β*-Amino-Alkohole. **R. 157**, 173
Reese, E. T., L. Segal, u. *V. W. Tripp*, Zellulose, Auswirkung auf den Polymerisationsgrad von Hydrozellulose. **R. 156**, 190
Regelson, W. u. *J. F. Holland*, Polyäthylensulfonat als neues anti-neoplastisches Agens. **R. 157**, 164
Rehage, G., Thermodynamik und Kinetik der Quellung. **T. 157**, 60
Rehbinder, P. H. u. a. s. *O. I. Lukyanova*
Reiner, B. u. *S. Zamenhof*, Desoxyribonukleinsäure, Untersuchung. **R. 156**, 170
Reinhardt, H. u. *J. Szurrat*, Polyacrylat-Elastomere. **R. 157**, 184
Reitstötter, J., Dr. *Bruno Waeser* zum 70. Geburtstag. **P. B. 156**, 82
Reitzer, C. s. *J. B. Donnet*
Rempel, R. C., H. E. Weaver u. *R. H. Sands*, Polyäthylen, Untersuchung der kernmagnetischen Resonanz von —. **R. 156**, 175
Rempp, P., Viskositäten von Lösungen kurzkettiger Moleküle. **R. 157**, 161
Reök, A. u. a. s. *T. G. Kováts*
Reutenauer, G. s. *R. Audran*
Rexford, D. R. u. a. s. *St. Dixon*
Reyerson, L. H., J. E. Wertz, W. Weltner jr. u. a., Graphit-Brom-System, Sorption und magnetische Suszeptibilität. **R. 158**, 77
Rhodin, J. s. *F. S. Sjöstrand*
Rice, S. A. u. *P. Doty*, Desoxyribonukleinsäure, Wärmedenaturierung. **R. 157**, 73
Rice, St. A. s. *F. E. Harris*
Rich, A. s. *F. H. Crick*
Richter, G., Ionenaustauscher, Verhalten seifenbeladener —. **R. 156**, 95
Richter, W. s. *F. Eisenkolb*
Riecke, W. D. u. *E. Ruska*, Elektronenmikroskop mit Einrichtungen für Feinbereichsbeugung. **R. 156**, 183
Riehl, J. s. *E. Bamann*
Riese, W., Polyvinylchlorid-Azetat-Plastisole. **R. 158**, 96
Rigole, W. s. *A. J. Rutgers*
Ritter, F. J., Arktischer Gummi. **R. 157**, 86
Robertson, A. J. B., Reaktionen 1. Ordnung an Metalloberflächen, Geschwindigkeit. **R. 158**, 81

Robins, A. B. u. a. s. *J. A. V. Butler*
Roche, A. F. u. *F. H. Bolton*, Polymerisation. **R. 157**, 182
Röck, H., Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe. **B. 157**, 159
Roe, C. P. u. *P. D. Brass*, Emulsionspolymerisation, Geschwindigkeit des Teilchenwachstums. **R. 156**, 86
Rogers, S. S. u. *L. Mandelkern*, Polymere, Glasbildung. I. Glasübergangsgebiete von Poly-n-Alkyl-methacrylaten. **R. 157**, 181
Rolle, C. J. u. a. s. *C. A. Kumins*
Rörig, H., Exoelektronen beim Verschleißvorgang. **R. 157**, 167
Rosoff, M., G. Di. Mayorca u. *A. Bendich*, Desoxyribonukleinsäure, Anionenaustauschchromatographie u. Teilchengröße. **R. 157**, 174
Ross, J. u. a. s. *A. Wilson*
Ross, S. u. *T. H. Bramfitt*, Schauminhibierung. VIII. **R. 157**, 71
Ross, S. u. *J. B. Hudson*, Henrysches Gesetz für Butadien in wäßrigen Lösungen eines kationischen oberflächenaktiven Stoffes. **R. 157**, 169
Roteman, J. u. a. s. *C. A. Kumins*
Roth, P. J. u. a. s. *A. R. Shultz*
Rowe, D. S. u. *M. E. Abrams*, Kolloid-Osmometer, elektronisches Molekulargewicht von Rinderserumalbumin. **R. 156**, 182
Rudd, J. F. s. *R. D. Andrews*
Rudd, J. F. u. *E. F. Gurnee*, Polystyrol im Glaszustand, photoelastische Eigenschaften. II. Einfluß der Temperatur. **R. 156**, 176
Rudd, R. K. u. a. *C. A. Zittle*
Rugg, J. S. u. a. s. *St. Dixon*
Ruska, E. s. *W. D. Riecke*
Russell, G., Gelatine als Protein. **R. 158**, 86
Rutgers, A. J. u. *W. Rigole*, Ultraschwingungspotentiale in kolloiden Lösungen, in Elektrolytlösungen und in reinen Flüssigkeiten. **R. 158**, 72
Rybnikář, F., Poly-6-capronamid, Vergleich der phenolischen Lösungsmittel. **O. 158**, 148

Sagel, K., Röntgenstrukturanalyse, Tabellen. **B. 156**, 160
Sagel, K. s. *A. Münster*
Saika, A. u. a. s. *H. S. Gutowsky*
Saito, S. u. *T. Kawai*
Saito, S., Adsorptionskomplexe von Polymeren mit Netzmitteln (II). **O. 158**, 120
Sakagami, J., Aerosole, Diffusion in der Atmosphäre eines — in der Nähe des Bodens. **R. 157**, 71
Salmang, H., Glasiger Zustand. **R. 157**, 161
Salmang, H., Glasfabrikation, physikal. u. chem. Grundlagen. **B. 157**, 161
Samuelson, O. s. *F. Alvang*
Samuelson, O. s. *R. Djurfeldt*
Sanders, J. W. u. a. s. *G. C. Frantz*
Sandiford, D. J. H., Polymere aus Oxacyclobutanen. II. Labormäßige Prüfung des Polymerisates. **R. 158**, 93
Sands, R. H. u. a. s. *R. C. Rempel*
Sapozkova, L. u. a. s. B. *Dogadkin*
Saroff, H. A., Chloridionen an Serumalbumin, Theorie über die Bindung. **R. 156**, 172
Saroff, H. A. s. *R. L. Evans*
Sasaki, T., H. Kumanomido u. *T. Tsunoda*, Benetzung eines festen Körpers. **B. 158**, 79
Sasame, H. A. u. a. s. *J. J. Rackis*
Sata, N., Kolloid-Tagung, japanische. **T. 157**, 156
Sauer, E., Gelatine u. Glutinleime, neuere Fortschritte der Forschung. **R. 156**, 192
Sauer, J. A. u. a. s. *C. W. Deeley*
Sauer, J. A. s. *N. Fuschillo*
Saunders, F. L. u. a. s. *G. C. Frantz*
Saunders, P. R. s. *A. G. Ward*
Schachat, R. E. u. *H. Morawetz*, Carrageenin mit Gegenionen, Wechselwirkung. **R. 156**, 172
Schatt, W., Sinterkörper aus Tonerde und Chrom, Gefügeuntersuchungen. **R. 157**, 88
Schatt, W. u. *D. Schulze*, Sinterkörper aus Tonerde u. Chrom, elektronenmikroskopische Bruchgefügeuntersuchungen. **R. 157**, 88
Schay, G., I. Halász, F. Nagy u. a., Adsorption, physikalische, Untersuchung auf dem Gebiet der —. **R. 157**, 166
Scheele, W. u. *K. Birghan*, Polymerisate, Vulkanisation hochelastischer —. **R. 157**, 87
Scheele, W., H. Grasemann u. *G. Mau*, Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 17. Mitt. Die Rolle der Oxyde bei der Vulkanisation. **R. 157**, 184
Scheele, W., H. Grasemann, G. Mau u. a., Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 19. Mitt. Die Rolle der Oxyde bei der Vulkanisation. **R. 158**, 94
Scheinost, K. u. a. s. *F. A. Henglein*
Scherer, P. C., M. C. Hawkins u. *D. W. Levi*, Äthylzellulose, Molekulargewicht. **R. 157**, 177
Schick, M. J. u. *F. M. Fowkes*, Waschmittel, synthetische, schaumstabilisierende Zusätze. **R. 156**, 165
Schierbaum, F. s. *M. Ulmann*
Schilling, K., Proteine, Elektrophorese. **R. 157**, 76
Schimmel, G. s. *P. Kuhn*
Schittko, H. s. *W. Pohlit*
Schlichtkrull, J., Insulin-Kristalle. VII. **R. 157**, 77
Schlögl, R. u. *B. Stein*, Gele, gequollen. **R. 157**, 72
Schluz, I., Zinkchlorid als Glasbildner. **R. 156**, 96
Schmid, H., Oberflächenprüfung. **R. 157**, 165
Schmidt, F. O. u. a. s. *M. J. Glimcher*
Schmidt, G., Fettsäure, quantitative Bestimmung ungesättigter —. **R. 157**, 181
Schmidt, K., Serumalbumin des menschlichen Serums. **R. 157**, 73
Schmidt, R., Glaserzeugung, Rohstoffe. **B. 157**, 61
Schmidt, W., Oberfläche, Funktion und Beschaffenheit. **R. 158**, 76
Schnabel, W. u. a. s. *A. Henglein*
Schneider, C. u. a. s. *A. Henglein*
Schneider, L. s. *K. E. Wohlfarth-Bottermann*
Schneider, R. G. u. *M. E. Haggard*, Hämoglobinvariante, die anomales elektrophoretisches Verhalten zeigt. **R. 158**, 74
Scholtan, W., Molekulargewichtsverteilung von Polyvinylpyrrolidon. **R. 157**, 81
Scholtan, W., Polyvinylpyrrolidon, Molekulargewichtsverteilung. **R. 157**, 81
Scholtissek, Ch., Papierelektrophorese, Ribonukleinsäure. **R. 156**, 173
Scholz, W. s. *G. Naeser*
Schoon, Th. G. F. s. *K. Nachtigall*
Schouteden, F. L. M., Polyacrylamidoxime. **R. 156**, 87
Schramm, G. s. *H. Fernandez-Moran*
Schreckenbach, M., Oberflächenbildung bei festen und flüssigen Stoffen. **R. 158**, 76
Schröder, E. s. *K. Thinius*
Schubert, J. s. *G. E. Boyd*
Schuler, N. W. u. a. s. *H. C. Haas*
Schulken, R. M. jr. u. *M. L. Sparks*, Viskosimeter für Schnellbestimmungen verdünnter Lösungen. **R. 156**, 185
Schultz-Haudt, S. D., Mucopolysaccharide, Trennung durch Papierelektrophorese. **R. 156**, 168
Schulz, G. V., Thermodynamik u. innerer Aufbau hochmolekularer Lösungen. **T. 157**, 60
Schulz, G. V. u. a. s. *G. Henrici-Olivé*
Schulz, R. C., H. Cherdron, u. *W. Kern*, Redox-Polymerisation des Acroleins. **R. 157**, 81

Schulze, D. s. *W. Schatt*
Schumacher, K., Polyäthylen, Veränderung durch Röntgenbestrahlung. **O. 157**, 16
Schurz, J. s. *H. Bayzer*
Schurz, J., Th. Steiner u. *H. Streitzig* u. a., Acrylderivate, Untersuchung an hochpolymeren —. I. u. II. **R. 157**, 82
Schuurmans, H. J. L. u. *J. J. Hermans*, Polyvinylacetat-Toluol, Mischungswärmen. **R. 158**, 70
Schwab, H., Anionenseifen, Trennung synthetischer — durch Ionenaustauscherchromatographie. **R. 157**, 169
Schwartz, A., J. W. Perry u. *J. Berch*, Surface Active Agents and Detergents. **B. 157**, 161
Schwartz, D., Proteine, Kodifizierungsprobleme. **R. 158**, 88
Schwarz, F., Kristallchemische Betrachtungen der Bildsamkeit. **R. 157**, 87
Schwindt, H. s. *G. Ciampa*
Scofield, F., Schutzanstriche. **R. 158**, 96
Scott, R. G., Sphärulite, Struktur. **R. 156**, 190
Seal, J. F. u. a. s. *Ch. H. Haydel*
Segal, S. L. u. a. s. *E. J. Meeman*
Segal, L. u. a. s. *E. T. Reese*
Segalova, E. E. u. a. s. *O. I. Lukyanova*
Seith-Ruthard, Spektralanalyse, chemische. **B. 156**, 160
Seki, S. u. a. s. *H. Tadokoro*
Selawry, A. u. *O. Selawry*, Kupferchlorid-Kristallisation in Naturwissenschaft u. Medizin. **B. 158**, 83
Selawry, O. s. *A. Selawry*
Semple, R. E. u. a. s. *K. C. B. Wilkie*
Serratosa, J. M. u. a. s. *J. Th. Overbeek*
Seymour, R. B., Kunststoffe. **R. 157**, 186
Sexsmith, F. H., Adsorption kationischer grenzflächenaktiver Agenzien durch Zellulose. **R. 158**, 84
Shack, J. s. *H. Kahler*
Shafrin, E. G. u. *W. A. Zisman*, Monomolekulare Schichten, Adsorption an Platin u. die Benetzbarkeit von —. **R. 157**, 68
Shapiro, H. S., Desoxyribonukleinsäuren, Untersuchung der Nukleotidreihenfolge. **R. 156**, 170
Sheffer, H. u. a. s. *A. E. Leger*
Shereshefsky, J. L., Monomolekulare Schichten von Dicetylfumarat u. Dicetylmaleat. **R. 157**, 68
Sherman, G. D., „Latosol"-Erden aus vulkanischer Asche, Bildung von „Gibbsite"-Aggregaten. **R. 157**, 64
Sherwood, W. u. a. s. *D. L. Gilbert*
Shibata, O. s. *G. Oster*
Shimanouchi, T. u. a. s. *S. Mizushima*
Shimomura, T. u. a. s. *T. Hirai*
Shirai, M., Kolloidelektrolyte, dielektrische Untersuchungen. **R. 157**, 71
Shirai, M. u. *B. Tamamushi*, Dielektrische Untersuchungen an kolloiden Lösungen. IV. Die Dielektrizitätskonstante der Lösungen der Hydrochloride von langkettigen Aminen. **R. 156**, 91
Shooter, K. V. u. a. s. *J. A. V. Butler*
Shug, L. u. a. s. *D. Fraser*
Shukla, J. S. u. a. s. *R. N. Chadha*
Shultz, A. R. u. *F. A. Bovey*, Polyacrylate, Elektronenbestrahlung. **R. 156**, 94
Shultz, A. R., P. J. Roth u. *G. B. Rathmann*, Polystyrol und Polymethacrylat, Lichtstreuung u. Viskosität. **R. 156**, 178
Siegel, A., Tabakmosaikvirus, UV-Bestrahlung. **R. 157**, 176
Siegel, S. M., Oberflächen von Mineralien, katalytische u. polymerisationssteuernde Eigenschaften. **R. 157**, 69
Simko, J. P., Proteindenaturierung, Untersuchungen. **R. 158**, 84
Simmonds, D. H. u. a. s. *R. D. B. Fraser*
Singer, S. J. u. a. s. *P. Bro*
Singleterry, C. s. *S. Kaufman*
Sippel, A., Physikalische Eigenschaften von Polymeren. **T. 158**, 162
Sisko, A., Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten, Fließen. **R. 156**, 182
Sjöstrand, F. S. u. *J. Rhodin*, Electron Microscopy. **B. 156**, 84
Skertchly, A. R. B., Röntgen-Diffraktometer, Schnellbeobachtung v. Phasenumwandlung in Faserproteinen unter Verwendung eines —. **R. 156**, 73
Slater, J. u. a. s. *R. M. Barrer*
Slichter, W. P. s. *D. W. McCall*
Slobb, W. W. u. a. s. *H. C. van Ness*
Sluyterman, L. A. A. E., SH-Gruppen mit Silbernitrat, ampèrometrische Titration. **R. 156**, 95
Smets, G., L. Convent u. *X. van der Borght*, Polyäthyl-α-Chloracrylat, Verzweigung u. Pfropfpolymerisation. **R. 156**, 178
Smets, G. u. *J. Fournaux*, Polyacryl- und Polymethacrylsäureester, Chlorierung. **R. 156**, 86
Smith, A. K. u. a. s. *J. J. Rackis*
Smith, D. B. s. *A. Haug*
Smith, F. s. *A. M. Unrau*
Smith, H. A. u. *R. M. McGill*, Adsorption von n-Nonadekansäure an mechanisch aktivierten Metalloberflächen. **R. 156**, 90
Smith, H. B. u. a. s. *M. J. Hatch*
Sober, H. A. u. a. s. *F. J. Gutter*
Sobolev, I., J. A. Meyer, V. Stannett u. a., Polyäthylen, Permeation. **R. 156**, 187
Sobotka, H., M. Demeny u. *J. D. Chanley*. Multimolekulare Schichten mit ^{45}Ca. **R. 158, 77**
Soliman El Gendi, B. s. *W. Machu*
Solomons, C. C. u. *J. T. Irving*, Kalzifikation. **R. 158**, 89
Sone, K. u. a. *T. Katsurai*
Sorge, G. s. *K. Ueberreiter*
Spahr, P. F. s. *A. Chibnall*
Sparks, M. L. s. *R. M. Schulken* jr.
Spath, W., Hochpolymere, Stärke und Zähigkeit. **R. 158**, 94
Spingler, E. s. *E. Husemann*
Spirin, A. S. u. *A. N. Belo Zersky*, Ribonukleinsäurenzusammensetzung in verschiedenen Bakterienarten. **R. 158**, 74
Spizizen, Protoplaste, Infektion. **R. 157**, 65
Springell, P. H., Nukleinsäure u. die Biosynthese von Kollagen. **R. 156**, 173
Springell, P. H. s. *J. M. Gillespie*
Spurr, jr. *O. K.* u. a. s. *P. J. Flory*
Stacey, K. A. s. *P. Alexander*
v. Stackelberg, M., H. Heindze, F. Wilke u. a., Relaxationsbremsung elektrokinetischer Bewegungen, experimentelle Untersuchungen. **R. 157**, 68
Stahl, F. W. u. a. s. *M. Meselson*
Stainsby, G. s. *A. Courts*
Stange, P. u. a. s. *W. Scheele*
Stannett, V. u. a. s. *I. Sobolev*
Stather, F., Gerbereichemie und Gerbereitechnologie. **B. 158**, 69
Statton, W. O. u. *G. M. Godard*, Röntgendiagramme von orientierten Filmen. **R. 156**, 161
Stauff, J. u. *J. Rasper*, Proteine, Hohlräume in —, reversible Denaturierung des Chymotrypsinogens. **W. K. 156**, 158
Stauff, J. u. *E. Ühlein*, Proteine, Denaturierungsgeschwindigkeit von — durch Schwermetallsalze. **R. 158**, 85
Staverman, A. J., Gelbildung, Gültigkeit der Theorie. **T. 157**, 60
Steedman, H. F., Polyester-Wachs. **R. 156**, 96

Steenberg, B., u. a. s. *K. Almin*
Steinrauf, L. K., Proteinstruktur, Untersuchung. **R. 158**, 86
Stein, B. s. *R. Schlögl*
Stein, R. S. s. *F. H. Norris*
Steiner, R. S. s. *R. F. Beers*
Steiner, R. F. u. *A. McAlister*, Insulinkonjugate, Untersuchung fluoreszierender —. **R. 157**, 78
Steiner, Th. u. a. s. *J. Schurz*
Steinberg, D. u. a. s. *M. Vaughan*
Stender, H. St., D. Strauch u. *H. Winter*, Antikörperbildung, radiosensible Phase. **R. 157**, 163
Sterlin, C., Gele von Calcium-Polyurethanen, Struktur. **R. 157**, 75
Stetten, D. jr. u. a. s. *M. R. Stetten*
Stetten, M. R., H. M. Katzen u. *D. Stetten*, jr., Glycogen, verschiedenes Verhalten von — im Stoffwechsel als Funktion des Molekulargewichtes. **R. 156**, 89
Stevens, V. L. u. *E. L. Duggan*, Desoxyribonukleinsäure, Deformation. II. Fällung von Hitze-deformierter DNA mit tausendstelmolarer Bleiionenlösung. **R. 157**, 171
Stevens, V. L. u. a. s. *E. L. Duggan*
Stockmayer, W. H., Emulsionspolymerisation, Kinetik. **R. 156**, 179
Stocks, D. L. u. a. s. *G. W. Cochran*
Stoeckenius, W., Polymethacrylateinbettung und Dünnschnitt-Technik in der Lichtmikroskopie. **R. 156**, 183
Stone, S. S. s. *R. R. Williams*
Strange, H. O. u. *J. F. Hazel*, Oberflächenaktive Stoffe, elektrokinetisches Verhalten anorganischer Substanzen. **R. 157**, 68
Strauch, D. u. a. s. *H. St. Stender*
Strauss, W., Ruß an Baumwolle, Adsorption u. Desorption. II. Untersuchungsmethode und experimentelle Ergebnisse. **O. 158**, 30
Strayhorn, W. D. u. a. s. *L. W. Cunningham*
Streitzig, H. u. a. s. *J. Schurz*
Stricks, W. u. a. s. *I. M. Kolthoff*
Struck, H., Oestrogene, papierchromatographische Trennung. **R. 157**, 181
Strugger, S., Zytoplasma im latenten Lebenszustand, sublichtmikroskopische Struktur. **R. 156**, 162
Stübchen, H. u. a. s. *J. Schurz*
Sturtevant, J. M. u. a. s. *P. Bro*
Sumner, C. G., Emulsionen, Phasenbeziehungen u. Stabilität. **R. 156**, 91
Suquet, P. s. *A. Dognon*
Surre, A., Blutalbumin, seine Gewinnung u. Anwendung **R. 156**, 169
Sutaria, G. C. u. a. s. *L. M. Hobbs*
Suzuki, S., Alterung von $Al(OH)_3$, elektronenmikroskopisch beobachtet. **O. 156**, 67
Svetlick, J. F. s. *G. Kraus*
Swan, J. M., Thiole, Disulfide und Thiosulfate, einige neue Reaktionen und Möglichkeiten in der Peptid- und Proteinchemie. **R. 156**, 87
Swarc, M. u. a. s. *I. Sobolev*
Sweeting, O. J. s. *S. L. Aggarwal*
Sybertz, W. u. a. s. *W. Noll*
Székely, G. Y. u. a. s. *G. Schay*
Szönyi, S. u. a. s. *G. Schay*
Szurrat, J. s. *H. Reinhardt*

Tadokoro, H., S. Seki u. *J. Nitta*, Polyvinylalkohol, Infrarot-Adsorptionsspektrum mittels Deuterierung und Pleochroismus. **R. 156**, 94
Takamura, T., Silika-Gel, kristalliner Zustand. **O. 157**, 11
Takayanagi, M. u. *T. Yamashita*, Polyäthylen-adipinat, Wachstumsgeschwindigkeit und Struktur der Sphärolite in fraktioniertem —. **R. 156**, 94
Takeda, M. u. *R. Ende*, Polyvinylchloridlösungen, Viskosität. **R. 157**, 83
Takeda, M. u. a. s. *H. S. Gutowsky*
Takemori, N., S. Nomura, M. Nakano u. a., Poliovirusmutanten, neue. **R. 157**, 68
Takemura, T., Polymere, viskoelastische Eigenschaften. **R. 158**, 72
Tamaki, K. s. *B. Tamamushi*
Tamamushi, B. s. *M. Shirai*
Tamamushi, B. u. *K. Tamaki*, Adsorption langkettiger Elektrolyte, Grenzfläche festflüssig. **R. 157**, 161
Tamberg, N. u. a. s. *E. J. Meeman*
Tan, B. H. u. a. s. *I. M. Kolthoff*
Tan, W. u. a. s. *P. E. Wilcox*
Tanaka, M. s. *T. Katsurai*
Tanford, Ch., Proteine, Theorie der Titrationskurven. II. **R. 158**, 70
Tanford, Ch. u. *J. G. Kirkwood*, Proteine, Theorie der Titrationskurven. I. **R. 158**, 71
Taniyama, M. u. *G. Oster*, Acrylonitril-Vinylazetat-Copolymere, sensibilisierte Photopolymerisation. **R. 158**, 92
Tarkow, H., Oberflächenspannung von viskosen Polymeren. **R. 158**, 77
Tarkow, H. u. a. s. *R. C. Weatherwax*
Telka, M. s. *L. Weil*
Tenenbaum, E., Poliomyelitis-Viren, Veränderungen an der Nukleinsäure der Zellen. **R. 156**, 162
Ter Minassian-Saraga, L., Oberflächenfilme, Bemerkung über die Zustandsgleichung ionisierter monomolekularer —. **W. K. 156**, 81
Ter Minassian-Saraga, L., Stearyltrimethylammoniumbromid, Einfluß des Salzgehaltes. **R. 158**, 78
Terminiello, L., M. Bier u. *F. F. Nord*, Enzymwirkung, Mechanismus. 64. Succinyltrypsin und die Reversibilität seiner Denaturierung. **R. 157**, 175
Thiele, H. u. *H. Affeldt*, Gele als Salze von Polyelektrolyten. **O. 156**, 14
Thinius, K. u. *E. Schröder*, Eukolloid und Weichmacher, System. **R. 157**, 85
Thomas, jr. *C. A.* u. a. s. *D. Fraser*
Thomas, T. S. E., Körniges Material, Verfahren zur Messung der thermischen Konstanten. **R. 156**, 184
Thomas, W. M., E. A. Gleason u. *G. Mino*, Acrylnitril-Polymerisation in wäßriger Suspension. **R. 156**, 180
Thomas, W. M. u. *R. L. Webb*, Acrylnitril, Wachstumsgeschwindigkeit bei der Polymerisation. **R. 157**, 178
Thurm, H. s. *E. Lommer*
Thurn, H. u. a. s. *O. Fuchs*
Thurn, H. u. *F. Würstlin*, Hochpolymere, vgl. dielektr. u. mech. Messungen bei $2 \cdot 10^6$ Hz an einigen weichgemachten —. **O. 156**, 21
Tichomolova, K. P. s. *O. N. Grigorov*
Tigaud, J. s. *J. Enselme*
Tinocco, I. jr., Poly-γ-Benzyl-l-glutamat im elektrischen Feld, Veränderung der optischen Aktivität. **R. 156**, 94
Tinoco, I. jr., Poly-γ-benzyl-l-Glutamat, dynamische elektrische Doppelbrechung. **R. 156**, 94
Tinoco, I. u. *M. P. Freeman*, Optische Aktivität orientierter Kupfer-Helices. I. Experimentelles. **R. 157**, 62
Tobolsky, A. V. s. *P. C. Colodny*
Tobolsky, A. V. s. *T. E. Ferington*
Tobolsky, A. V. s. *H. Hsieh*
Tobolsky, A. V. s. *H. Morita*
Tokita, N., Polymere, Viskoelastizität einiger verzweigter —. **R. 158**, 92
Tomassi, W. u. *D. Kocot*, Adsorptionsisotherme, potentiometrische Untersuchung. II. **R. 158**, 77
Tomassi, W. u. *W. Lewicki*, Adsorptionsisotherme, potentiometrische Prüfung. **R. 157**, 165

Tombs, M. P., β_1-Lactoglobulin, Löslichkeit u. Fraktionierung. **R. 156**, 167
Tombs, M. P. s. *A. C. Allison*
Tomlin, S. G. u. *K. J. Turner*, Sehnenkollagenlösungen, elektrophoretische Untersuchungen. **R. 157**, 172
Tong, L. K. J. u. *M. C. Glesmann*, Farbstoffbildung bei der Farbphotographie, Mechanismus, V. u. VI. **R. 156**, 167
Tonomura, Y. u. *H. Matsumiya*, Actomyosin, Rotationsdiffusion. **R. 157**, 171
Trementozzi, Q. A., Polyäthylen, viskoses Verhalten. **R. 157**, 83
Tripp, V. W. u. a. s. *E. T. Reese*
Trivedi, A. K. M., *K. M. Buch* u. *M. J. Patani*, Aluminiumoxydsole, Hydratation. **R. 158**, 81
Tsuboi, M. u. a. s. *S. Mizushima*
Tsuda, Y., Zellulose, Phasenübergang bei der Mercerisation. **R. 157**, 74
Tsuda, Y. u. *S. Mukoyama*, Viskosekunstseide, laterale Ordnung und Mantelstruktur. **R. 157**, 187
Tsunoda, T. u. a. s. *T. Sasaki*
Turner, B. M., Staubpartikel, chromatographische Analyse. **R. 157**, 180
Turner, K. J. s. *S. G. Tomlin*
Tutorskij, I. u. a. s. *B. Dogadkin*

Udvarhelyi, K. u. a. s. *A. Buzágh*
Überreiter, K., Thermo- und Photopolymerisation von Styrol mit Fluorenonperoxyd. **T. 157**, 61
Ueberreiter, K. u. *F. Asmussen*, Polystyrol, Lösungsgeschwindigkeit. **R. 156**, 178
Ueberreiter, K. u. *W. Krull*, Styrol und Acenaphthylen, Kinetik der Mischpolymerisation. **R. 156**, 179
Ueberreiter, K. s. *H. J. Orthmann*
Ueberreiter, K. u. *W. Rabel*, Styrol, sensibilisierte Photopolymerisation. II. u. III. **R. 157**, 80, 81
Ühlein, E. s. *J. Stauff*
Ukihashi, H., Natriumsilikatlösungen, elektrische Leitfähigkeit. III. **R. 158**, 83
Ulman, M. u. *F. Schierbaum*, Organische Lösungsmittel, Bindung durch Kartoffelstärke. **W. K. 156**, 156
Umstätter, H., Rheonome Systeme, Strukturmechanik, XIX. **O. 156**, 150
Unrau, A. M. u. *F. Smith*, Molekulargewichtsbestimmung bei bestimmten Polysacchariden. **R. 156**, 186

Vago, G., Gerbstoff der Eichengallen, Nutzbarmachung. **R. 156**, 190
Valentine, L., Vinylchlorid, Photopolymerisation. **R. 156**, 178
Valentine, L., Polymere, Untersuchung der Sorption von Feuchtigkeit. I. **R. 158**, 92
Váradi, P. F. u. a. s. *J. Adám*
Vaughan, P. s. *N. H. Langton*
Vaughan, M., *D. Steinberg* u. *J. Logan*, Aminosäuren und Proteine. **R. 156**, 168
Vaughan, W. A. u. a. s. *R. L. Patrick*
Veis, V., *J. Anesey* u. *J. Cohen*, Säure-Gelatine, Struktur. **R. 156**, 192
Veith, A. G., Naturkautschukvulkanisate, Kettenspaltungswirksamkeit. **R. 157**, 87
Veith, A. G., Naturkautschuk-Vulkanisate, Messung der Oxydationsgeschwindigkeit. **R. 157**, 183
Vendrely, R., *A. Knobloch* u. *H. Matsudaira*, Nukleohistone verschiedener Wirbeltiere, biochemischer Versuch. **R. 158**, 75
Venter, P. s. *K. Hennig*
Vestermark, A. s. *B. Blombäck*
Vincke, E. u. *B. G. Benfey*, Heparin, Äquivalentgewicht. **O. 156**, 97
Vinograd, J. R. s. *J. Bello*
Vinograd, J. u. a. s. *M. Meselson*
Vincent, W. S., Ribonukleinsäure, Heterogenität. **R. 156**, 89
Vittori, O., Aerosolteilchen, atmosphärische. **R. 157**, 71
Vix, H. L. E. u. a. s. *Ch. H. Haydel*
Vleeskens, J. M. s. *J. H. de Boer*
Voigt, G. E., Keimbildung bei histologischen Versilberungen. **R. 156**, 88
Volman, D. H. s. *F. A. Bettelheim*
Volmer, M., Flüssigkeitsgemische, kolloidale Natur. **R. 157**, 70
Voorhis, van, J. J. u. a. s. *F. G. Craig*
van Voorhis, J. J., *R. G. Craig* u. *F. Bartell*, Benetzungsenergie, freie — von komprimierten Pulvern. II. Kieselsäure-Pulver. **R. 158**, 78
Vukov, K., Pektin und Dextran bei der Filtration von Zuckerfabriksäften, die Rolle des —. **R. 158**, 95

van der Waarden, M., Emulsionen von Wasser in mineralölhaltigen Asphaltenen, Stabilität. **O. 156**, 116
Wachs, W. u. *J. Wendeburg*, α-Monoglyceride stereoisomerer 6- und 9-Octadecensäuren, Bestimmung der Assoziation. **O. 156**, 35
Wade, P., Pektingele und Gelierfähigkeit des vorhandenen Pektins. **R. 156**, 174
Waeser, B., Chemische Fabrikpraxis. **B. 156**, 84
Wagg, R. E. u. *C. J. Britt*, Baumwolle, Schmutzentfernung. **R. 156**, 192
Wagman, J., *E. Pollack* u. *E. J. Weneck*, Elektrophoresediagramme von Bakterienextrakten. **R. 158**, 74
Wagner, H., Hochdruck-(Ultra-)Filtration zur Isolierung bestimmter Eiweißfraktionen. **R. 156**, 182
Wagner, H. u. a. s. *L. Hörhammer*
Wagner, P. T. s. *R. E. Morris*
Wake, R. G. u. a. s. *A. N. Glazer*
Wall, L. A. u. *D. W. Brown*, Polymethylmethacrylat u. Polystyrol. **R. 156**, 187
Walton, K. W. s. *J. L. Oncley*
Ward, A. G. u. *P. R. Saunders*, Gelatine und ihre Abbauprodukte, physikal. Eigenschaften. **R. 156**, 192
Ward, I. M., Hydroxyl- und Carboxyl-Endgruppen in Polyäthylenterephthalat. **R. 157**, 84
Ward, J. M., Molekulargewichtsbestimmung in Polyäthylen-terephthalat. **R. 156**, 179
Warfield, R. W. u. a. s. *J. A. Aukward*
Waritz, R. S., Tabakmosaikvirus. **R. 156**, 167
Warkentin, B. P. s. *G. H. Bolt*
Wassermann, A. s. *R. E. Cooper*
Waszczenko-Z, E. s. *J. M. Fine*
Watillon, A. u. *M. Hautecler*, Mikroelektrophoresen, Apparatur zur Durchführung von —. **R. 156**, 182
Watillon, A. u. a. s. *J. Th. G. Overbeek*
Van Wazer, J. R. s. *J. R. Parks*
Weatherburn, A. S. u. *C. H. Bayley*, Textilfasern, Anschmutzbarkeits-Eigenschaften. III. Einfluß der Garndrehung auf das Schmutzrückhaltevermögen. **R. 156**, 96
Weatherwax, R. C., *C. Coleman* u. *H. Tarkow*, Adhäsion. II. Methode zur Messung der Schrumpfungsspannung in eingespannten Gelatine-Filmen. **R. 158**, 77
Weaver, H. E. u. a. s. *R. C. Rempel*
Webb, R. L. s. *W. M. Thomas*
Weber, R., Millions Base, Ultraspektren und Entwässerungsprodukte. **W. K. 158**, 161
Webster, G. C., Ribonukleoproteinfragmente, Aminosäurenverwendung. **R. 157**, 78
Weill, G. u. a. s. *A. Ciferri*

Weil, L. u. *M. Telka*, α-Lactalbumin und Trypsin, Spaltung. **R. 156**, 174
Weiss, A., Ionenaustauscher, äquimolarer Kationenaustausch. **O. 158**, 22
Weiß, A., A. Mehler, G. Koch u. a., Tonmineralien, Anionenaustauschvermögen. **R. 157**, 188
Weller, A., Fluoreszenzlöschung, verallgemeinerte Methode diffusionsbestimmter Reaktionen und ihre Anwendung. **R. 157**, 64
Weller, S. u. a. s. *G. A. Mills*
Weltner, jr. *W.* u. a. s. *L. H. Reyerson*
Wendeburg, J. s. *W. Wachs*
Weneck, E. J. u. a. s. *J. Wagman*
Werner, E., Doppelbrechung. **T. 157**, 60
Wertz, J. E. u. a. s. *L. H. Reyerson*
Westheimer, F. H., Chymotrypsin, Hypothese über den Wirkungsmechanismus. **R. 157**, 65
Westlinning, H., ISAF-Ruße, Einfluß des Mischverfahrens auf die Dispersion. **R. 157**, 186
White, J. C. u. *P. C. Elmes*, Alkalichloridkristalle bei Gegenwart von Nukleoprotein-Mikrofibrillen, Gitterverzerrung. **R. 156**, 173
White, J. M. u. a. s. *N. C. Li*
White, M. C. u. a. s. *J. A. Aukward*
Whitehurst, H. u. a. s. *L. H. Reyerson*
Wiberg, J. S. u. *W. F. Neumann*, Desoxyribonukleinsäure und Ribonukleinsäure, Bindung zweiwertiger Metalle. **R. 157**, 74
Wich, M. s. *S. Nitzsche*
Wiedemann, E., Brechungsindex-Gradientenkurven. **R. 157**, 84
Wiegmann, J. u. *G. Kranz*, Kaolinit beim Mahlen, Beobachtungen über die Veränderungen. **R. 157**, 88
Wiemer, A. u. *R. Lehmann*, Oberflächen, Prüfen und Messen. **R. 158**, 76
Wilcox, P. E., E. Cohen u. *W. Tan*, α-Chymotrypsinogen, Aminosäurenzusammensetzung. **R. 156**, 171
Wilke, F. u. a. s. *M. v. Stackelberg*
Wilkie, K. C. B., J. K. N. Jones, B. J. Excell u. a., Polysaccharide, Fraktionierung. **R. 156**, 168
Wilkins, M. H. F., Desoxyribonukleinsäure und Nukleoprotein, physikalische Untersuchung der Molekelstruktur. **R. 157**, 175
Willems, J., Aufwachsungen, orientierte. **R. 156**, 86
Williams, E. F., N. T. Woddberry u. *J. K. Dixon*, Alkylnatriumsulfobernsteinsäureester, Reinigung und Oberflächenspannungseigenschaften. **R. 157**, 169
Williams, R. K. s. W. *E. F. Naismith*
Williams, R. R. u. *S. S. Stone*, Proteine, Anwendung der Antigen-Antikörper-Reaktionen. I. Rinderserumalbumin u. Rinder-γ-Globulin. II. Carboxpeptidase. **R. 156**, 171
Wiloth, F., A. Matthes, zu einer Arbeit von —. **O. 158**, 63
Wilson, A., M. B. Epstein u. *J. Ross*, Adsorption von Natriumlaurylsulfat und Laurylalkohol. **R. 157**, 166
Wilson, W. L. u. *L. V. Heilbrunn*, Gelbildung zu oxydativen Vorgängen, Beziehungen protoplasmatischer —. **R. 156**, 88
Wineman, P. L., Polyphosphate, Natrium- und Tetramethylammonium-—. **R. 157**, 162
Winkler, H. G. F. s. *H. v. Platen*
Winogradoff, N. N. u. *D. C. Bisset*, Photoelektrisches Instrument zur Messung der molekularen Orientierung in Filmen aus Hochpolymeren, **R. 156**, 184
Winter, H. u. a. s. *H. St. Stender*
Winter, S. S. u. *L. A. Papazian*, Carboxymethyldextran in verdünnten HCl-Lösungen. **R. 156**, 181
*de Witte, L., Gibbs*sches Adsorptionstheorem, Bemerkung zu den unabhängigen Ableitungen. **W. K. 157**, 57
de Witte, L., Adsorptions-Beziehung von *J. J. Thomson*, Erweiterung. **W. K. 158**, 159
Wittekind, D. s. *H. Haselmann*
Witten, L. s. *R. H. Aranow*
Witting, L. A., S. S. Chang u. *F. A. Kummerow*, Äthyllinolat, Autoxydation. **R. 157**, 163
Wittmann, H.-G. s. *E. Kramer*
Woddside, D. L., Polyelektrolyte, Gegenionenassoziation. **R. 157**, 169
Woessner, D. E. u. a.s. *H. S. Gutowsky*
Wohlfarth-Bottermann, K. E., Paramaecium, Feinstruktur des Cytoplasmas. **R. 158**, 74
Wohlfarth-Bottermann, K. E. u. *L. Schneider*, Cytoplasma, Feinstrukturveränderungen bei der Sol⇌Geltransformation. **R. 158**, 75
Wolf, J., Chlorogensäure, Vorkommen. **R. 158**, 75
Wolf, K. u. a. s. *O. Fuchs*
Wolf, K. L., Physik und Chemie der Grenzflächen. **B. 158**, 68
Wolf, W. J. s. *D. R. Briggs*
Wolff, I. A., D. W. Olds und *G. E. Hilbert*, Stärke, Ameisensäureester. **R. 156**, 93
Wolffgang, H., Papierchromatogramme pflanzlicher Extrakte, Mineralsäuren. **R. 156**, 88
Wolfram, E. s. *A. Buzágh*
Wondratschek, H. s. *L. Merker*
Wood, J. W. s. *P. T. Mora*
Woodberry, N. T. u. a. s. *E. F. Williams*
Woods, H. J., Keratin, α-β-Transformation. **R. 158**, 88
Woods, J. S. u. a. s. *M. M. Allingham*
Woodward, A. E. u. a. s. *C. W. Deeley*
Woodward, A. E. u. a. s. *J. C. Mitchel*
Wooten, W. C., R. B. Blanton u. *H. W. Coover*, Polymerisation von N-Isopropylacrylamid, Einfluß des p_H auf die Lösungs-—. **R. 157**, 84
Worsford, D. J. u. *S. Bywater*, Polymerisation, kationische. **R. 157**, 83
Würstlin, F. s. *H. Thurn*
Wüstenfeld, E., Volumenänderungen und Eindringdauer in der histologischen Technik. VI. **R. 156**, 183
Wycherley, V., Polyester-Harze, Copolymerenzusammenstellung. **R. 156**, 186
Wyckoff, R. W. G., Crystal Structures. **B. 157**, 61

Yamaguchi, Sh., Katalysator als ein lyophiles Kolloid. **W. K. 157**, 59
Yamaguchi, Sh., Polarisationsmikroskopie mit Elektronenstrahlen. **R. 156**, 183
Yamashita, T. s. *M. Takayanagi*
Yang, J. T., Lichtstreuungsdaten, Verbesserung für die graphische Auswertung. **R. 157**, 162
Yates, W. F. u. a. s. *P. Ehrlich*
Yeh, S. J., Polystyrol, chromatographische Adsorption. **R. 157**, 178
Yon, J., p_H-Mittelwert von bei p_H 7 durch enzymatische Hydrolyse freigesetzten α-Aminogruppen des β-Lactoglobulins, Bestimmung. **R. 156**, 171
Young, B. G. u. a. s. *P. T. Mora*
Young, E. M. u. a. s. *I. J. Gruntfest*
Yuan-Tsai, S. s. *D. A. Fridrikhsberg*
Yumoto, H. u. *N. Ogata*, ε-Caprolactam. III, IV. Polymerisation und Depolymerisation. **R. 157**, 178, 179

Zahn, H. u. a. s. *H. Zuber*
Zaki, A. H. s. *A. L. Latner*
Zebel, G., Aerosole, Theorie der Koagulation elektrisch ungeladener —. **O. 156**, 102
Zebel, G., Aerosole, Theorie des Verhaltens elektrisch geladener —. **O. 157**, 37
Ziegler, K. u. a. s. *H. Zuber*
Zisman, W. A. s. *O. Levine*

Zisman, W. A. s. *E. G. Shafrin*
Zittle, C. A. u. *J. H. Custer*, β-Lactoglobulin, Elektrophorese. **R. 156**, 169
Zittle, C. A., E. S. Della Monica, R. K. Rudd u. a., Calcium-Ione, Aggregation. **R. 157**, 75
Zöhrer, K. u. *A. Merz*, Ester-Weichmacher, Einteilung, Zusammensetzung, Prüfung u. technologische Eigenschaften. **R. 157**, 86
Zorin, Z. M. s. *B. V. Derjaguin*
Zuber, H., K. Ziegler u. *H. Zahn*, Hochspannungs-Papierelektrophorese, Bestimmung von Cysteinsäure in Keratin. **R. 156**, 186
Zubov, P. I., Z. N. Zurkina, V. A. Kargin, Gallerte, Struktur. X. Globulisierung von Kautschuk. **R. 157**, 167
Zurkina, Z. N. u. a. s. *P. I. Zubov*

Sach-Register

O. = Originalarbeit, **Dk.** = Diskussionsbemerkung, **W.K.** = Wissenschaftliche Kurzberichte, **W.T.S.** = Wissenschaftl.-techn. Sammelbericht, **P.B.** = Patenbericht, **T.** = Tagungsbericht, **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referate, **Berichtig.** = Berichtigung

Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**156, 157** oder **158**) an, die zweite die Seitenzahl

4. Aachener Kunststoffkolloquium, Nogaj. **T. 157**, 59
Acrylderivate, Untersuchung an hochpolymeren —. I. u. II. *Schurz, Steiner* u. a. **R. 157**, 82
—, Untersuchungen an hochpolymeren —. III. u. IV. *Bayzer* u. *Schurz*. **R. 157**, 80
Acrylnitril, Einfluß des Sauerstoffes bei der Polymerisation, *Kerber*. **R. 157**, 177
— - *Polymerisation* in wäßriger Suspension, *Thomas, Gleason* u. a. **R. 156**, 180
Acrylnitril in styrolhaltigen Alkylharzen, *Petropoulos, Cadwell* u. a. **R. 156**, 187
—, Wachstumsgeschwindigkeit bei der Polymerisation, *Thomas* u. *Webb*. **R. 157**, 178
Acrylonitril, Untersuchungen über die Polymerisation, *Bevington*. **R. 156**, 179
— - *Vinylazetat-Copolymere*, sensibilisierte Photopolymerisation, *Taniyama* u. *Oster*. **R. 158**, 92
Actomyosin, Rotationsdiffusion, *Tonomura* u. *Matsumiya*. **R. 157**, 171
Additionspolymeren durch Ultraschallwellen, Abbauten, *Mostafa*. **R. 157**, 179
Adhäsion. II. Methode zur Messung der Schrumpfungsspannung in eingespannten Gelatine-Filmen, *Weatherwax, Coleman* u. a. **R. 158**, 77
Adsorbat-Adsorben-Systeme, Zug u. Spannung. IV. Kontraktionsverhalten v. Aktivkohle, *Lakhanpal* u. *Flood*. **R. 156**, 90
Adsorption an anorganischen Oberflächen. II. *Allingham, Cullen* u. a. **R. 158**, 80
— v. Chinon an Cadmiumsulfid u. Zinkoxyd, *Brauer*. **R. 156**, 90
— kationischer grenzflächenaktiver Agenzien durch Zellulose, *Sexsmith*. **R. 158**, 84
— langkettiger Elektrolyte, Grenzfläche fest-flüssig, *Tamamushi* u. *Tamaki*. **R. 157**, 161
— von Natriumlaurylsulfat u. Laurylalkohol, *Wilson, Epstein* u. a. **R. 157**, 166
—, negative — von Anionen durch Ton-Suspensionen, *Bolt* u. *Warkentin*. **O. 156**, 41
— von n-Nonadekansäure an mechanisch aktivierten Metalloberflächen, *Smith* u. *McGill*. **R. 156**, 90
— und Oberflächenkondensation von Dämpfen, *Derjaguin* u. *Zorin*. **R. 158**, 76
— an SiO_2- und TiO_2-Gelen, *Kipling* u. *Peakall*. **R. 157**, 165
—, Untersuchungen auf dem Gebiet der physikalischen —, *Schay, Halász* u. a. **R. 157**, 166
Adsorption von Zink (II) durch Anionenaustauscher-Harze. I. Sekundär-Kationen-Effekt. II. Stöchiometrie, *Horne, Holm* u. a. **R. 158**, 93
Adsorptions-Beziehung von *J. J. Thomson*, Erweiterung., *de Witte*. **W. K. 158**, 159
Adsorptionsisotherme, potentiometrische Prüfung, *Tomassi* u. *Lewicki*. **R. 157**, 165
—, potentiometrische Untersuchung. II. *Tomassi* u. *Kocot*. **R. 158**, 77
Adsorptionskomplexe von Polymeren mit Netzmitteln (II), *Saito*. **O. 158**, 120
Adsorptionswärmen langkettiger Sulfate, Grenzfläche Luft/Wasser, *Betts* u. *Pethica*. **R. 156**, 90
Aerosole, Diffusion in der Atmosphäre eines — in der Nähe des Bodens, *Sakagami*. **R. 157**, 71
—, Einfluß organischer Dämpfe auf die Stabilität, *Fujitani*. **R. 157**, 70
—, Theorie der Koagulation elektrisch ungeladener —, *Zebel*. **O. 156**, 102
—, Theorie des Verhaltens elektrisch geladener — *Zebel*. **O. 157**, 37
Aerosolteilchen, atmosphärische, *Vittori*. **R. 157**, 71
—, Bestimmung der Größenverteilung von — durch Fällung der geladenen Teilchen, *Drozin*. **R. 156**, 92
Aggregationsgrad in Suspensionen, optische Bestimmung *Dognon* u. *Suquet*. **R. 158**, 93
AgJ, AgBr und *AgCl* in Wasser-Aceton-Mischungen, Ladungs-Nullpunkte von lyophoben Solen des —, *Overbeek, Watillon* u. a. **R. 158**, 82
Aktivkohlen, Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen, *Kuroda*. **R. 157**, 62
Aktivkohle-Oberflächen, organische Natur, *Hallus* u. *Drushel*. **R. 158**, 76
Akrylnitril, Polymerisation durch Bortrifluorid, *Campbell*. **R. 158**, 90
ALFIN-Polybutadien, Lichtstreuungsuntersuchung, *Cleland*. **R. 157**, 183
Algenplastiden, Lipidentmischung, *Franz*. **R. 158**, 74
Alginattypen, viskosimetrische Bestimmung der Durchschnittspolymerisationsgrade von verschiedenen — und deren Veränderung beim thermischen Abbau, *Langmaack*. **O. 156**, 32
Alkalichloridkristalle bei Gegenwart von Nukleoprotein-Mikrofibrillen, Gitterverzerrung, *White* u. *Elmes*. **R. 156**, 173

Alkalizellulose, Sulfidierung, *Matthaes.* **O. 158**, 28

Alkohole und Phenole, Adsorption, *Crisp.* **R. 158**, 79

Alkylnatriumsulfobernsteinsäureester, Reinigung und Oberflächenspannungseigenschaften. *Williams, Woodberry* u. a. **R. 157**, 169

Allylamin-Methacrylsäure-„Kopolymerisat", *Jones.* **R. 156**, 179

Aluminium, Glanzeloxierung, *Helling.* **R. 158**, 95

Aluminium-Di und *Tri-Seifen*, Struktur, *Leger, Haines* u. a. **R. 156**, 92

Aluminiumoxydsole, Hydratation, *Trivedi. Buch* u. a. **R. 158**, 81

Aluminiumpektinate, Bildung u. Eigenschaften, *Joslyn* u. *de Luca.* **R. 157**, 78

Aluminiumsilikat-Crackkatalysatoren, Metalloxydzusätze, *Fischer* u. *Brandes.* **R. 158**, 81

Aluminium-Succinat, Gelierung und konduktometrische und potentiometrische Untersuchungen bei der Bildung von —, *Bose* u. *Mushran.* **O. 158**, 131

Alterung von $Al(OH)_3$, elektronenmikroskopisch beobachtet, *Suzuki.* **O. 156**, 67

Amminkomplex in wäßriger Lösung, metallische, *Bjerrum.* **B. 156**, 159

Aminosäuren, Aufeinanderfolge in den α-Melanocytenstimulierenden Hormonen, *Harris* u. *Lerner.* **R. 157**, 67

— im frischen und gärenden Traubenmost, qualitativer Nachweis, *Hennig* u. *Venter.* **R. 158**, 93

— in Kollagen und Gelatine, *Eastoe* u. *Leach.* **R. 156**, 192

— und Proteine, *Vaughan, Steinberg* u. a. **R. 156**, 168

Anionenseifen, Trennung synthetischer — durch Ionenaustauscherchromatographie, *Schwaab.* **R. 157**, 169

Anodische Passivierung von Metallen, Wirkungsmechanismus der Chlorionen, *Maeda.* **R. 156**, 90

Antigene, Verhalten, *McMaster* u. *Edwards.* **R. 157**, 66

Antikörperbildung, radiosensible Phase, *Stender, Strauch* u. a. **R. 157**, 163

Arachin und Conarachin II, Untersuchung der Denaturierungsgeschwindigkeiten von —, *Naismith* u. *Williams.* **R. 156**, 171

Arktischer Gummi, *Ritter.* **R. 157**, 86

Asterias-Eier, Quellung der Kerne, *Marshak* u. *Benoit.* **R. 157**, 164

Äthylenpolymere, Diffusion. I. Kinetik der Desorption. II. Desorption von Wasser, *McCall.* **R. 158**, 90

Äthyllinolat, Autoxydation, *Wittings, Chang* u. a. **R. 157**, 163

Äthylmethacrylat und sein Polymeres, Gleichgewicht zwischen —, *Cook* u. *Ivin.* **R. 156**, 180

Äthylzellulose, Molekulargewicht, *Scherer, Hawkins* u. a. **R. 157**, 177

—, Sorption und Diffusion. III. Vergleich zwischen Äthylzellulose und Gummi, *Barrer, Barrie* u. a. **R. 157**, 183

Aufwachsungen, orientierte, *Willems.* **R. 156**, 86

Auskopieremulsionen, Einfluß der verschiedenen Komponenten von photographischen — auf die Bildentstehung, *Fergg.* **R. 156**, 92

Autoklavierungsprozeß, direkte Beobachtung. Thermofarbe der Ionenlösung, *Katsurai* u. *Tanaka.* **O. 158**, 58

Auxosporen zentrischer Diatomeen, Anelektrolytaufnahme, *Follmann.* **R. 156**, 88

Azofarbstoffe, Mizellbildung, *Frank.* **R. 157**, 169

Azoxyverbindungen als photochemische Radikalquellen, *Breitenbach* u. *Frittum.* **R. 156**, 88

Bakterien-Aerosole, Hexylresorcin, *Darlow* u. *Powell.* **R. 158**, 83

Baumwolle, Schmutzentfernung, *Wagg* u. *Britt.* **R. 156**, 192

Benetzung eines festen Körpers, *Sasaki, Kumanomido* u. a. **R. 158**, 79

Benetzungsenergien, freie — die durch Adsorptionsmessungen an losen und komprimierten Pulvern gewonnen werden, *Craig, van Voorhis* u. a. **R. 158**, 78

—, freie — von komprimierten Pulvern. II. Kieselsäure-Pulver, *van Voorhis, Craig* u. a. **R. 158**, 78

Benetzungsfähigkeit, Messung von Oberflächenspannungen nach einer dynamischen Methode, *Purchase.* **R. 158**, 92

Bentonit in Wasser und die elektrische Doppelschicht, *Van Olphen.* **R. 157**, 68

Beugungs-Mikroskopie, polydisperser Systeme. I. Interferenztheorie eines Haufwerkes globulärer Partikel. II. Experimenteller Teil u. Auswertung, *Joerschel.* **R. 156**, 85

Biocolloids and their Interactions, *Booij* u. *Bungenberg de Jong.* **B. 156**, 84

Biokolloide und ihre Wechselwirkung, *Booij* u. *Bungenberg de Jong.* **B. 158**, 65

Biologische Stabilität, molekulare Ursache, *Koffler, Mallett* u. a. **R. 157**, 65

Biosynthese des Häms und des Globins, Untersuchungen, *Nizet.* **R. 157**, 67

— von C^{14}-markierter Zellulose, *Greathouse.* **R. 157**, 66

Biuret-Komplex der Gelatine, *Bello* u. *Vinograd.* **R. 158**, 84

Bleigläser und *-email*, kristalline Phasen, *Merker* u. *Wondratschek*, **R. 157**, 88

Block- und *Pfropf-Polymere.* I. Pfropf-Polymere aus Acrylamid und Acrylonitril. II. Blockpolymere aus Acrylamid und Acrylnitril, *Miller.* **R. 158**, 91

Blutalbumin, seine Gewinnung und Anwendung, *Surre.* **R. 156**, 169

Blütenflavone von Spartium junceum L., *Hörhammer, Wagner* u. a. **R. 157**, 181

Blutserum, menschliches, *Oncley, Walton* u. a. **R. 157**, 67

Brechungsindex-Gradientenkurven, *Wiedemann.* **R. 157**, 84

Brechungsindex kolloider Partikel, experimentelle Untersuchung über den Einfluß von Lichtstreuung, *Heller* u. *Pugh.* **R. 156**, 166

C s. auch *Z*

Calcium-Ionen, Aggregation, *Zittle, Della Monica* u. a. **R. 157**, 75

p-Carboxphenylazo-Insuline, *Koltun.* **R. 158**, 85

Carrageenin mit Gegenionen, Wechselwirkung, *Schachat* u. *Morawetz.* **R. 156**, 172

Carboxymethyldextran in verdünnten HCl-Lösungen, *Winter* u. *Papazian.* **R. 156**, 181

Carboxypeptidase A, Oberflächendenaturierung, *Labouesse.* **R. 157**, 75

ε-Caprolactam. III, IV. Polymerisation und Depolymerisation, *Yumoto* u. *Ogata.* **R. 157**, 178, 179

Cellulose, Auswirkung auf den Polymerisationsgrad von Hydrocellulose, *Reese, Segal* u. a. **R. 156**, 190

Cellulosexanthogenat, Methylierung, *Barrett* u. *Lindsley*. **R. 156**, 93

Chemie, reine und angewandte —. XVI. Internationaler Kongreß. **B. 156**, 160

Chemische Fabrikpraxis, *Waeser*. **B. 156**, 84

Chemosorption und physikalische Adsorption von Wasser an SiO_2. **R. 158**, 77.

Chemotechniker, Laborhandbuch, *Lommer* u. *Thurm*. **B. 156**, 160

Chloridionen an Serumalbumin, Theorie über die Bindung, *Saroff*. **R. 156**, 172

Chlorogensäure, Vorkommen, *Wolf*. **R. 158**, 75

Chromatographie von Flavonen an Polyamid, *Hörhammer*, *Wagner* u. a. **R. 156**, 186

— über Verteilung zwischen zwei Flüssigkeiten, *van Duin*. **R. 157**, 179

—, zwei-dimensionale — auf rotierendem Papiertisch, *McDonald* u. *McKendell*. **R. 156**, 185

Chromatographische Trennung, *Audran* u. *Reutenauer*. **R. 158**, 93

Chymotrypsin, Hypothese über den Wirkungsmechanismus, *Westheimer*. **R. 157**, 65

—, Reaktion von Diisopropyl-Fluorphosphat, *Ginjaar* u. *Brouwer*. **R. 157**, 76

α-Chymotrypsinogen, Aminosäurenzusammensetzung, *Wilcox*, *Cohen* u. a. **R. 156**, 171

Collagen-Hydroxylapatit, makromolekulare Aggregationszustände, *Glimcher*, *Hodge* u. a. **R. 157**, 65

Conarachin II mit Metallsalzen, Verzweigung, *Naismith*. **R. 157**, 176

Crystal Structures, *Wyckoff*. **B. 157**, 61

Cyanophyceen, Verhalten bei osmotischen Impulsen, *Pernauer*. **R. 158**, 75

Cystein, Glutathion und Serumalbumin, kolorimetrische Messung, *Frieden*. **R. 157**, 181

— und verwandte Verbindungen, spektralphotometrische Methode, *Avi-Dor* u. *Mager*. **R. 156**, 183

Cysteinsäure in Keratin, Bestimmung durch Hochspannungs-Papierelektrophorese, *Zuber*, *Ziegler* u. a. **R. 156**, 186

Cytoplasma, Feinstrukturveränderungen bei der Sol ⇌ Geltransformation, *Wohlfarth-Bottermann* u. *Schneider*. **R. 158**, 74

The Defect Solid State, *Gray*. **B. 156**, 84

Desoxyribonuklease. I. *Duggan*, *Stevens* u. a. **R. 157**, 73

Desoxyribonuklease, Röntgenstrahlen-Inaktivierung. IV. *Okada* u. *Gehrmann*. **R. 157**, 66

Desoxyribonukleat, Sedimentation, *Kahler* u. *Shack*. **R. 157**, 78

Desoxyribonukleinsäure, *Alexander* u. *Stacey*. **R. 156**, 168

—, Anionenaustauschchromatographie und Teilchengröße, *Kosoff*, *Mayorca* u. a. **R. 157**, 174

—, Deformation. II. Fällung von Hitze-deformierter DNA mit tausendstelmolarer Bleiionenlösung, *Stevens* u. *Duggan*. **R. 157**, 171

—, elektrometrische Titration der Natriumsalze. V. Temperatureinfluß, *Cox* u. *Peacocke*. **R. 157**, 174

—, Proteineinfluß auf die Heterogenität der —, *Butler Phillips* u. a. **R. 156**, 170

—, Molekulargewichte u. physikalische Eigenschaften, *Butler*, *Laurence* u. a. **R. 157**, 174

—, Strahleneinfluß, *Lajtha*. **R. 156**, 162

—, Untersuchung, *Reiner* u. *Zamenhof*. **R. 156**, 170

—, Untersuchung der elektrischen Doppelbrechung, *Norman* u. *Field*, jr. **R. 156**, 169

Desoxyribonukleinsäure, Verhalten der Partikel, *Barbu* u. *Joly*. **R. 157**, 76

— während des Wachstums der Bakteriophage, Veränderungen, *Anderson*. **R. 157**, 164

—, Wärmedenaturierung, *Rice* u. *Doty*. **R. 157**, 73

— und ihre Anwendung, *Cavaliere*. **R. 157**, 75

— aus Bakterien, *Braun*, *Borrous* u. a. **R. 157**, 175

— und Nukleoprotein, physikalische Untersuchungen der Molekelstruktur, *Wilkins*. **R. 157**, 175

— und Ribonukleinsäure, Bindung zweiwertiger Metalle, *Wiberg* u. *Neumann*. **R. 157**, 74

Desoxyribonukleinsäuren, Untersuchung der Nukleotidreihenfolge, *Shapiro*. **R. 156**, 170

Detergentien in Öl, elektronenmikroskopische Untersuchung, *Peri*. **R. 158**, 83

Dielektrische Meßmethoden für chemische Strukturbestimmungen, *Oehme*, **B. 158**, 69

Dielektrische Untersuchungen an kolloiden Lösungen. IV. Die Dielektrizitätskonstante der Lösungen der Hydrochloride an langkettigen Aminen. *Shirai* u. *Tamamushi*. **R. 156**, 91

Differential Equations, *Lefschetz*. **B. 156**, 160

Differential Thermal Investigation of Clays, *Mackenzie*. **B. 157**, 159

Diffusion in mehrphasigen eindimensionalen Systemen, *Jost* u. *Oel*. **R. 157**, 64

Diffusionskoeffizient sehr verdünnter Lösungen, interferometrische Methode, *Bryngdahl*. **R. 156**, 181

Diffusionsmessungen in wäßrigen Lösungen verschiedener Viskosität, *Biancheria* u. *Kegeles*. **B. 158**, 70

Dilatometrische Methode bei Polymerisationsreaktionen, *Bengough*. **R. 157**, 85

1,2-Diseleno-cyclopentan- und *1,2*-Dithio-cyclopentan-Polymerisation, Depolymerisation, *Bergson* u. *Claesson*. **R. 157**, 178

Dispersionsenergien in porösen Sorbentien, *Barrer*. **R. 157**, 165

Disulfidbindungen bei der Antikörper-Spezifität, *Karush*. **R. 156**, 172

Dodecylammoniumsalze von Fettsäuren in unpolaren Lösungsmitteln, Mizellenbildung, *Kitahara*. **R. 156**, 93

Dodecylsulfat, Adsorption, *Nilsson*. **R. 158**, 78

Doppelbrechung, *Werner*. **T. 157**, 60

Eisen in verdünnter Schwefelsäure, Korrosion, *Machu* u. *Soliman El Gendi*. **R. 156**, 191

Eisenhämoglobin-Lösungen, kernmagnetische Relaxationszeit von Wasser-Protonen, *Davidson* u. *Gold*. **R. 157**, 170

Eiweißhydrolyse, Verbesserung durch Proteinvorbehandlung, *Krampitz*. **R. 156**, 169

Eiweißmoleküle, Methode zur Messung der Beweglichkeit, bei der Papierelektrophorese. II. *Pohlit* u. *Schittko*. **O. 156**, 73

Elastin, Struktur, *Kärkelä* u. *Kulonen*. **R. 157**, 76

Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie, *Houwink*. **B. 156**, 83

Elastomere, elektrische Leitfähigkeit, *Kraus* u. *Svetlik*. **R. 156**, 189

— mit großer thermischer Stabilität. Mischpolymerisate aus Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen, *Dixon*, *Rexford* u. a. **R. 157**, 185

Electron Microscopy, *Sjöstrand* u. *Rhodin*. **B. 156**, 84

Elektrochemie, Lehrbuch, *Kortüm*. **B. 158**, 67

Elektrolytkondensatoren, Aufbau von Oxydschichten, *Holik* u. *Nowotny*. **R. 157**, 188
Elektronen in Kristallen, effektive Masse, *Martienssen*. **R. 156**, 84
Elektronenmikroskop, Aufnahmen mit hoher Auslösung, *Agar*. **R. 156**, 184
— mit Einrichtungen für Feinbereichsbeugung, *Riecke* u. *Kuska*. **R. 156**, 183
—, Objekterwärmung, *Brockes*. **O. 158**, 1
Elektroosmose an kapillaren Systemen, Untersuchung, *Grigorov* u. *Tichomolova*. **R. 157**, 79
Elektrophoresediagramm von Bakterienextrakten, *Wagman*, *Pollack* u. a. **R. 158**, 74
Elektroviskoser Effekt in kolloiden Systemen, *Mukerjee*. **R. 158**, 82
EMK-Zentrifuge, *Kay* u. *MacInnes*. **R. 157**, 63
Emulgierung, spontane, *Davies* u. *Haydon*. **R. 156**, 166
Emulsionen, Phasenbeziehungen u. Stabilität, *Sumner* **R. 156**, 91
— von Wasser in mineralölhaltigen Asphaltenen, Stabilität, *van der Waarden*. **O. 156**, 116
Emulsionspolymerisation, Geschwindigkeit des Teilchenwachstums, *Roe* u. *Brass*. **R. 156**, 86
—, Kinetik, *Stockmayer*. **R. 156**, 179
Energieübertragung, Versuche, *Lautsch*, *Broser* u. a. **R. 157**, 66
Englische und deutsche Fachausdrücke, *Fromherz* u. *King*. **B. 158**, 69
Entmischungskurven aus Brechungsindexmessungen, *Butenuth*. **T. 157**, 60
Enzymatische Vorgänge, neue Methoden, *Gutfreund*. **R. 156**, 163
Enzymkatalyse und Denaturierung. I. *London*, *McHugh* u. a. **R. 158**, 86
Enzymwirkung, Mechanismus. 64. Succinyltrypsin und die Reversibilität seiner Denaturierung, *Terminiello*, *Bier* u. a. **R. 157**, 175
Epoxyd-Harze, Kinetik der Härtung, *Kannebley*. **R. 157**, 182
Erdnußprotein in Lösung, physikalisch-chemische Untersuchung, *Evans*. **R. 157**, 74
Ester-Weichmacher, Einteilung, Zusammensetzung, Prüfung u. technologische Eigenschaften, *Zöhrer* u. *Merz*. **R. 157**, 86
Eukolloid und Weichmacher, System, *Thinius* u. *Schröder*. **R. 157**, 85
Exoelektronen beim Verschleißvorgang, *Rörig*. **R. 157**, 167

Fadenmoleküle, Zeitbedarf der Längsteilung von miteinander verzwirnten —, *Kuhn*. **R. 156**, 84
Farbstoffbildung bei der Farbphotographie, Mechanismus. V. u. VI. *Tong* u. *Glesmann*. **R. 156**, 167
Farbstoffe, die spontan zerspringen, *Katsurai*, *Kato* u. a. **O. 156**, 79
Fasern, *Grove*. **R. 157**, 186
—, Kohlenstoffabdrucksverfahren für die Elektronenmikroskopie, *Bradley*. **R. 156**, 184
Feinstkornaufbereitung, Schwierigkeiten der trockenen —, *Gründer*. **R. 158**, 96
Feinverteilung löslicher Substanzen bei Durchfluß durch granuliertes Medium, *Beran*. **R. 157**, 62
Ferri-Ferrocyanid-Sole, Koagulation und elektrokinetisches Potential, *Ghosh* u. *Ray*. **R. 158**, 82
Ferrihämoglobinlösungen, kernmagnetische Relaxationszeit von Wasserprotonen, *Davidson* u. *Gold*. **R. 157**, 75
Ferritin und Apoferritin, III. *Magnan de Bornier*. **R. 156**, 174
— und Apoferritin, Viskosität, *Magnan de Bornier* u. *Benezech*. **R. 156**, 174
Fettsäure, quantitative Bestimmung ungesättigter —, *Schmidt*. **R. 157**, 181
Fettsäuren, Na-Salze, Leitfähigkeit, Butanol-I, Anwesenheit freier Säure und Alkali (Teil I, II), *Bose* u. *Mehrotra*. **O. 158**, 39, 42
— und Proteine, *Narayan* u. *Kummerow*. **R. 158**, 85
Fibrillen aus Rinderhautextrakten, Bildung, *Cooper*. **R. 157**, 187
Fibrinogen, Chromatographie von — an einer Calziumphosphatsäule, *Brada*. **R. 156**, 183
— und Fibrin, *Blombäck*. **R. 158**, 89
Fibrinpeptide, Isolierung, *Blombäck* u. *Vestermark*. **R. 158**, 89
Filtration, primäre Stufen, *Heertjes*. **R. 156**, 85
Fischproteine, Denaturierung, *Luijpen*. **R. 157**, 175
Flächenpolarisatoren für das nahe Ultrarot, *Drechsel*. **R. 156**, 183
Fließen weicher Festkörper, *Brown* u. *Cutler*. **R. 157**, 62
Flotation und ihre Anwendbarkeit im Betrieb, Forschungsergebnisse über die Verbesserung, *Belugou*. **R. 156**, 96
Fluorcarbonsäure, Assoziation, *Klevens*. **O. 158**, 53
Fluoreszenzlöschung, verallgemeinerte Methode diffusionsbestimmter Reaktionen und ihre Anwendung, *Weller*. **R. 157**, 64
Flüssigkeiten an festen Körpern, Haftfähigkeit, *Buzágh* u. *Wolfram*. **O. 157**, 50
— an festen Körpern, *Buzágh* u. *Wolfram*. Bemerkung zur Arbeit **158**, 158
— in Kapillaren, Kinetik des Eindringens und der Verdrängung. *Kling* u. *Lange*. **O. 158**, 150
Flüssigkeitsgemische, kolloidale Natur, *Volmer*. **R. 157**, 70
Fortisan, Ultratextur, *Hess*, *Gütter* u. a. **O. 158**, 115
Fourier Transform Methods for Studying X-Ray Scattering from Lamellar Systems, *MacEwan*. **O. 156**, 61
Fraktionierung von Polymeren durch Flüssig/flüssig-Verteilung. I. Theorie, *Almin*. **R. 157**, 63
Fundamentals of Chromatography, *Cassidy*. **B. 156**, 84

Gallerte, Struktur, X. Globulisierung von Kautschuk, *Zubov*, *Zurkina* u. a. **R. 157**, 167
Gas-Adsorption u. Luft-Permeabilität, Messung der spezifischen Oberfläche, *Mathews*. **R. 156**, 164
Gastheorie, kinetische, *Andrussow*. **R. 156**, 162
Gelatine und ihre Abbauprodukte, physikalische Eigenschaften, *Ward* u. *Saunders*. **R. 156**, 192
— mit einigen bifunktionellen Reagenzien, *Kenchington* u. *Lauder*. **R. 156**, 192
— u. Glutinleime, neuere Fortschritte der Forschung, *Sauer*. **R. 156**, 192
—, N- und C-Endaminosäuren, *Heyns* u. *Lengler*. **R. 156**, 192
—, physikalische Eigenschaften, *Fysh*. **R. 156**, 192
— als Protein, *Russell*. **R. 158**, 86
—, Stabilisierung von Emulsionen durch —, *Kragh*. **R. 156**, 192

Gelatinemolekül, Davies. **R. 156**, 192
— aus Mehrfachketten, Nachweis, *Courts* u. *Stainsby.* **R. 156**, 192
Gelbildung, Aktivierungswärme bei der —, *Bose, Mushran* u. a. **O. 158**, 133
Gelbildung, Gültigkeit der Theorie, *Staverman.* **T. 157**, 60
— zu oxydativen Vorgängen, Beziehungen protoplasmatischer —, *Wilson* u. *Heilbrunn.* **R. 156**, 88
Gele von Calcium-Polyurethanen, Struktur, *Sterlin.* **R. 157**, 75
—, gequollen, *Schlögl* u. *Stein.* **R. 157**, 72
— als Salze v. Polyelektrolyten, *Thiele* u. *Affeldt.* **O. 156**, 14
Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, *Stather.* **B. 158**, 69
Gerbstoff der Eichengallen, Nutzbarmachung, *Vago.* **R. 156**, 190
Gerbung mit Formaldehyd, Einfluß von Salzen. I. *Nayudama, Jayaraman* u. a. **R. 157**, 187
Gestaltsfaktoren für unregelmäßige Teilchen, *Aris.* **R. 156**, 85
*Gibbs*sches Adsorptionstheorem, Bemerkung zu den unabhängigen Ableitungen, *de Witte.* **W. K. 157**, 57
Glas, Einwirkung von radioaktiver Strahlung, *Jahn.* **R. 158**, 95
Glaserzeugung, Rohstoffe, *Schmidt.* **B. 157**, 61
Glasfäden, elektronenmikroskopische Untersuchungen, *Kuhn* u. *Schimmel.* **R. 156**, 190
Glasfabrikation, physikalische und chemische Grundlagen, *Salmang.* **B. 157**, 161
Glasiger Zustand, Salmang. **R. 157**, 161
Glasoberflächen, Versuche über Ionenaustausch, *Hinz.* **R. 156**, 191
Gliofibrillen, Submikroskopische Struktur, *Bairati, Pernis* u. a. **R. 158**, 75
α-1:4-*Glucosane.* III. Mehrfachverzweigung in Glycogen und Amylopektin, *Liddle* u. *Manners.* **R. 157**, 171
Glutamin und Asparagin in Pflanzensäften, Bestimmung. *Niemann.* **R. 157**, 181
Glyceinin in saurer Lösung, Untersuchung, *Rackis, Smith* u. a. **R. 156**, 175
Glycogen im Stoffwechsel als Funktion des Molekulargewichtes, verschiedenes Verhalten, *Stetten, Katzen* u. a. **R. 156**, 89
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Calcium. **B. 157**, 159
—, Calcium. Kupfer. **B. 157**, 61
—, Platin. **B. 157**, 160
Graphit-Brom-System, Sorption und magnetische Suszeptibilität, *Reyerson, Wertz* u. a. **R. 158**, 77
Grenzflächenaktive Substanzen, neue analytische Methode für die Daten der elektrischen Leitfähigkeit, *Meguro, Kondo* u. a. **R. 157**, 168
Guide to the Literature of Chemistry, Crane, Patterson u. a. **B. 157**, 161
Gummiartige Substanzen, dynamische Schereigenschaften, *Fletcher* u. *Gent.* **R. 156**, 188

Halbleiterphysik, Folge 1. (Physikalische Abhandlungen aus der Sowjetunion). **B. 158**, 68
Hämoglobin, Heterogenität, *Allison* u. *Tombs.* **R. 156**, 89
Hämoglobine im Pferd, *Bangham.* **R. 158**, 75
Hämoglobinvariante, die anomales elektrophoretisches Verhalten zeigt, *Schneider* u. *Haggard.* **R. 158**, 74
Handbook of Chemistry and Physics, Hodgman. **B. 158**, 69
Hartgummi, Peters. **R. 157**, 186
Hefe-Ribonukleinsäure, Abbau durch Lanthanhydroxyd, *Miyazaki.* **R. 157**, 172
Henrysches Gesetz für Butadien in wäßrigen Lösungen eines kationischen oberflächenaktiven Stoffes, *Ross* u. *Hudson.* **R. 157**, 169
Heparin, Äquivalentgewicht, *Vincke* u. *Benfey.* **O. 156**, 97
H-Ionen, Bindung von — durch Plasmaalbumin, *Foster* u. *Aoki.* **R. 156**, 172
Hochdruckpolyäthylen, Alterung, *Garcia-Borras* u. *Cavender.* **R. 157**, 81
Hochdruck-Polyäthylen, Klebuntersuchungen, *Peuckert.* **R. 157**, 182
Hochdruck-(Ultra-)-Filtration zur Isolierung bestimmter Eiweißfraktionen, *Wagner.* **R. 156**, 182
Hochpolymere, Adsorption, *Patat* u. *Schliebner.* **R. 158**, 94
—, vergleichende dielektrische und mechanische Messungen bei $2 \cdot 10^6$ Hz an einigen weichgemachten —, *Thurn* u. *Würstlin.* **O. 156**, 21
—, Durchführung rheologischer Messungen zur Charakterisierung, *Edelmann* u. *Horn.* **R. 157**, 179
—, Kinetik des Sphärolitwachstums, *Burnett* u. *McDevit.* **R. 156**, 176
—, Oberflächenchemie. VII. Vinylpolymere, *Hotta* u. *Isemura.* **R. 156**, 180
—, Stärke und Zähigkeit, *Spath.* **R. 158**, 94
—, statistische Mechanik flexibler — an Oberflächen, *Frisch.* **R. 156**, 85
—, stufen- und spiralförmiges Kristallwachstum, *Fischer.* **R. 156**, 177
—, Theorie verdünnter Lösungen, *Carpenter* u. *Krigbaum.* **R. 158**, 71
—, thermische Effekte bei mechanischer Deformation, *Engelter* u. *Müller.* **O. 157**, 89
—, Torsionsschwingungen an gedehnten —, *Hellwege, Kaiser* u. a. **O. 157**, 27
Hochspannungselektropherogramme bei verschiedenen Erkrankungen, *Braun* u. *Büchner.* **R. 156**, 186
Hochspannungs-Papierelektrophorese, Bestimmung von Cysteinsäure in Keratin, *Zuber, Ziegler* u. a. **R. 156**, 186
Hydrazinolyse von Insulin, Lysozym, Wollproteinen und Wolle, *Bradbury.* **R. 158**, 89
Hydroxyl- und *Carboxyl-Endgruppen* in Polyäthylenterephthalat, *Ward.* **R. 157**, 84
Hydroxylgruppen des Tyrosins, Freiwerden, *Glazer, McVenzie* u. a. **R. 157**, 74

Immuno-elektrophoretische Methode, Kohn. **R. 156**, 182
Insulin, hydrolytische Spaltung an Ionenaustauschern, *Davies* u. *Harris.* **R. 158**, 88
Insulinderivat, physiologisch aktives guanidiniertes —, *Evans* u. *Saroff.* **R. 156**, 174
Insulinkonjugate, Untersuchungen fluoreszierender —, *Steiner* u. *McAlister.* **R. 157**, 78
Insulin-Kristalle. VII. *Schlichtkrull.* **R. 157**, 77
Internationaler Katalyse-Kongreß, Verhandlungen, *Farkas.* **B. 158**, 66
Ionenaustausch, Helfferich u. *Plesset.* **R. 158**, 71
Ionenaustauscher, äquimolarer Kationenaustausch, *Weiss.* **O. 158**, 22

Ionenaustauscher, Verhalten seifenbeladener —, *Richter*. **R. 156**, 95

Ionenaustauschergleichgewichte. II. Untersuchung der Assoziation in Natriumpolymetaphosphatlösungen, *Djurfeldt* u. *Samuelson*. **R. 157**, 64

Ionenaustauschermembranen, analytisches Trennungsverfahren, *Logie*. **R. 156**, 188

ISAF-Ruße, Einfluß des Mischverfahrens auf die Dispersion, *Westlinning*. **R. 157**, 186

Isolierstoffe in der Elektrotechnik, *Oburger*. **B. 158**, 69

Isomerisationsgleichgewicht bei der Elektrophorese. I. *Cann, Kirkwood* u. a. **R. 157**, 64

Isopren mit organo-metallischen Verbindungen, Polymerisation, *Morita* u. *Tobolsky*. **R. 157**, 177

Jutefasern, Größe der intermizellaren Zwischenräume, *Chowdhury*. **R. 157**, 186

Kalzifikation, *Solomons* u. *Irving*. **R. 158**, 89

Kalziumpektat, Sorption von Wasserdampf, *Bettelheim* u. *Volman*. **R. 157**, 79

Kaolinit beim Mahlen, Beobachtungen über die Veränderungen, *Wiegmann* u. *Kranz*. **R. 157**, 88

Kaolinitsuspensionen, charakteristische Flüssigkeitsstrukturen in verdünnten —, *Plötze, Glückert* u. a. **R. 157**, 168

Kartoffelstärke bei der Sedimentation in wäßrigem Alkali, Verhalten der Bestandteile, *Bryce, Cowie* u. a. **R. 157**, 175

Kasein und Lactose, Ultrarot-Absorptionsspektren, *Norris* u. *Greenstreet*. **R. 158**, 87

Katalysator als ein lyophiles Kolloid, *Yamaguchi*. **W. K. 157**, 59

Kationenseifen, Trübung u. Viskositätsmessungen in Wasser und Natriumchloridlösungen, *Kushner, Hubbard* u. a. **R. 156**, 92

Kautschuk, Endgruppen eines oxydierten —, *Bevilacqua*. **R. 157**, 183

—, orientierter, *Charlesby* u. *von Arnim*. **R. 157**, 183

— bei Oxydation, Wärmebehandlung und Plastifizierung, Einfluß von Merkaptobenzthiazol auf die Strukturänderungen, *Dogadkin, Dobromyslova*. **R. 157**, 184

Kautschukdispersionen in Bitumen, mikroskopische Untersuchung, *Nachtigall* u. *Schoon*. **O. 156**, 122

Keimbildung bei der Bariumsulfatfällung, *Nielsen*. **R. 157**, 64

— bei histologischen Versilberungen, *Voigt*. **R. 156**, 88

Keramische Produkte, *Lennon*. **R. 157**, 188

Keratin, α-β-Transformation, *Woods*. **R. 158**, 88

—, α-β-Umwandlung, *Gupta*. **R. 158**, 86

Keratine, Molekülanordnung. III. *Fraser* u. *McRae*. **R. 157**, 87

Keratinfasern, superkontrahierte, Anwendung der statistischen Theorie, *Haly* u. *Feughelman*. **R. 157**, 186

— und deren Superkontraktion, Eindringen von Lithiumbromidlösungen, *Haly* u. *Griffith*. **R. 157**, 187

α-Keratinstruktur, Modelle, *Fraser, MacRae* u. a. **R. 157**, 76

Kernmagnetische Resonanzmessungen, *Kosfeld*. **T. 157**, 60

Kettenpolymeren-Kristall, Schwingungsspektrum und Wärmekapazität, *Genensky* u. *Newell*. **R. 157**, 62

Kettenübertragung, Untersuchungen. II. Katalytische Polymerisation von Methylmethacrylat, *Chadha, Shukla* u. a. **R. 156**, 180

Koaleszenz wäßriger Tröpfchen mit einer Öl/Wasser-Grenzfläche, *Elton* u. *Picknett*. **R. 156**, 92

Kohlenstoff-Filme, optische Dichte und Dicke, *Cosslett, A.* u. *V. E. Cosslett*. **R. 156**, 164

—, Messung der Dicke, *Agar*. **R. 156**, 164

Kollagen, elektronenmikroskopische Anfärbung, *Kuhn, Grassmann* u. a. **R. 158**, 85

—, reaktive Gruppen. I. *Bose* u. *Joseph*. **R. 158**, 89

Kohlenwasserstoff-Makromoleküle, Großtaten der chemischen Industrie, *Bunn*. **R. 156**, 177

Kollagen, Schrumpfungstemperatur, *Brown* u. *Consden*. **R. 158**, 75

—, Struktur, *Crick* u. *Rich*. **R. 156**, 192

Kollagen-Gelatine-Umwandlung, *Courts*. **R. 156**, 192

Kollagen-Gelatine-Umwandlungen, *Küntzel, Cars* u. a. **R. 156**, 192

Kolloid-Osmometer, elektronisch, Molekulargewicht von Rinderserumalbumin. *Rowe* u. *Abrams*. **R. 156**, 182

Kolloide, Schutzwirkung der Gelatine bei —, *Davis*. **R. 157**, 69

Kolloide Systeme von Ei-Phosphatiden, konduktiometrische Untersuchungen. I. a, b: Anstieg des Widerstandes bei der Bildung opaleszenter Systeme. II. *Bungenberg de Jong* u. *Lexmond*. **R. 157**, 167, 168

Kolloidchemie der Phosphatide V_a, V_b, *Bungenberg de Jong* u. *Davids*. **R. 157**, **70**

Kolloidelektrolyte, dielektrische Untersuchungen, *Shirai*. **R. 157**, 71

Kolloid-Tagung, japanische, *Sata*. **T. 157**, 156

Konduktometrische Untersuchung kolloider Systeme von Ei-Phosphatiden in Gemischen aus tertiärem Butanol und Wasser, *Bungenberg de Jong* u. *Lexmond*. **R. 158**, 82

Kontaktspitzen, Struktur, *Keil*. **R. 157**, 188

Korngrößenbestimmung von Pulvern, neues Verfahren, *Delahaye*. **T. 157**, 61

Korngrößenverteilung — Porengrößenverteilung, Konopicky u. *Engel*. **R. 156**, 191

Körniges Material, Verfahren zur Messung der thermischen Konstanten, *Thomas*. **R. 156**, 184

Kornverteilungen, Beiträge zum Problem, *Gebelein*, **R. 156**, 185

Kramersche Gleichung, Bemerkung zur systematischen Integration, *Davies*. **R. 157**, 161

Kristalle in Silikatgläsern, Entstehung, *Knapp*. **R. 156**, 191

Kristallchemische Betrachtungen der Bildsamkeit, *Schwarz*. **R. 157**, 87

Kristalldioden- und *Transistoren-Taschen-Tabelle, Mende*. **B. 157**, 61

Kristallgemische bei der Kataphorese, Fraktionierung *Adám, Ettre* u. a. **O. 158**, 60

Kristallphosphore und Alkalihalogenide. **B. 156**, 160

Kunststoffe, *Seymour*. **R. 157**, 186

—, mechanisches Verhalten, *Gruntfest, Young* u. a. **R. 156**, 188

Kunststoff-Folien, transparent, *Allen*. **R. 156**, 182

Kunststoffpulver, Korngrößenbestimmung, *Bachmann* u. *Gerstenberg*. **R. 157**, 180

Kunststoff-Silberhaloidemulsionen, Herstellung. II. Emulsionen mit Polyvinylpyrrolidon, *Evva*. **R. 158**, 83

Kupferchlorid-Kristallisation in Naturwissenschaft u. Medizin, *Selawry*. **B. 156**, 83

α-Lactalbumin und Trypsin, Spaltung, *Weil* u. *Telka*. **R. 156**, 174

β-Lactoglobulin, Elektrophorese, *Zittle* u. *Custer*. **R. 156**, 169

β_1-Lactoglobulin, Löslichkeit u. Fraktionierung, *Tombs*. **R. 156**, 167

Latex, synthetischer —, *Frantz, Sanders* u. a. **R. 158**, 94

— von sythetischem Gummi, Untersuchung des elektronischen Effektes, *Mendelson*. **R. 156**, 189

„Latosol"-Erden aus vulkanischer Asche, Bildung von „Gibbsite"-Aggregaten, *Sherman*. **R. 157**, 64

Lederprüfung, Bericht der Kommission für physikalische —, *Demme*. **R. 156**, 96

—, moderne, *Baumann*. **R. 156**, 190

Lehrbuch der organischen Chemie, *Fieser, L. F.* u. *M. Fieser*. **B. 157**, 158

Lichtstreuung, intermolekulare Wechselwirkung, *Albrecht*. **R. 156**, 161

—, Theorie, *Flory*. **R. 158**, 71

Lichtstreuungsdaten, Verbesserung für die graphische Auswertung, *Yang*. **R. 157**, 162

Liesegang-artige Ringe, chelat- oder komplexbildende Agentien, *Feeney* u. *Bennett*. **R. 158**, 72

Linsensysteme für Elektronenmikroskopie, *Müller*. **R. 156**, 185

Lipids, Their Chemistry and Biochemistry, *Deuel*. **B. 156**, 160

Lipoide und Proteine, Energetik der Wechselwirkung, *Eley* u. *Hedge*. **R. 157**, 166

Literaturbericht. 23. jährl. Rückschau auf die Literatur der Fette, Öle und Detergentien, *Piskur*. **R. 158**, 96

Lösung von Hochpolymeren, Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten, *Casassa*. **R. 156**, 84

Magnesiumsalz- und *Wasserglaslösungen*, Fällungsprodukte, *Hinz* u. *Kunth*. **R. 156**, 191

Makromoleküle, elektrische Eigenschaften, *O'Konski* u. *Pytkowicz*. **R. 157**, 66

Makromoleküle, extrem große, *Frömbling* u. *Patat*. **R. 158**, 85

—, Viskosität, *Bhatnagar, Biswas* u. a. **R. 158**, 70

Matthes, A., zu einer Arbeit von —, *Wiloth*. **O. 158**, 63

Mechanische Energieabsorption, *Illers*. **T. 156**, 60

Mechanochemische Systeme, Untersuchungen, *Basu* u. *Chaudhury*. **R. 157**, 81

Mehrfachstreuung, Sechskomponentenlösung, *Chu, Clark* u. a. **R. 157**, 62

Membrane, imprägnierte — mit spezifischen Permeabilitäten für verschiedene Ionen, *Hirsch-Ayalon*. **R. 157**, 69

—, irreversible elektrochemische Prozesse, *Kobatake*. **R. 158**, 80

— für osmotische Bestimmungen des Molekulargewichts der Nitrozellulose, *Alvang* u. *Samuelson*. **R. 157**, 69

Membran-Potential, thermisches, *Ikeda*. **R. 158**, 78

Membrantransport aus Untersuchungen an Bakterien, allgemeine Theorie, *Mitchell*. **R. 156**, 89

Meßgeräte aus Glas, Einfluß der Benetzung auf die Meßgenauigkeit, *Greiner*. **R. 156**, 185

Messung der Temperaturabhängigkeit, *Jung*. **T. 157**, 60

Metallklebtechnik, Versuche, *Matting* u. *Hahn*. **R. 156**, 192

Metall-Komplexe von Glycin-Peptiden, Histidin u. verwandten Substanzen, *Li, Doody* u. a. **R. 157**, 170

Metallsalzniederschläge, die primäre Teilchengröße kristalliner unlöslicher — bestimmende Faktoren, *Packter*. **R. 157**, 64

Metall-Terephthalamate, *Hotten*. **R. 158**, 96

Methylmethacrylat, Geschwindigkeitskonstanten bei der Polymerisation, *Nandi*. **R. 157**, 178

Mikroelektrophoresen, Apparatur zur Durchführung von —, *Watillon* u. *Hautecler*. **R. 156**, 182

Milchproteine, Untersuchung mit Elektrophorese und Ultrazentrifuge, *Klostergaard* u. *Pasternak*. **R. 157**, 78

Millons Base, Ultraspektren und Entwässerungsprodukte, *Weber*. **W. K. 158**, 161

Mineralöle, Peptisation, *Bondi* u. *Diamond*. **R. 157**, 70

Mischpolymere, Synthese, *Hanna*. **R. 156**, 188

Mischpolymerisation von n-Butylacrylat u. Vinylpyridin, *Flunt* u. *Ogryzlo*. **R. 157**, 163

Mizellbildung von Sulfonaten in Benzol, Einfluß des Kations, *Kaufman* u. *Singleterry*. **R. 157**, 168

Mizellenbildung in Waschmittellösungen, statistisch-mechanische Theorie, *Hoeve* u. *Benson*. **R. 157**, 170

Mizellengröße von Kartoffelstärke, *Hizukuri* u. *Nikuni*. **R. 156**, 173

Mizellenkonzentration eines Detergens, *Kitahara*. **R. 157**, 72

Molekulargewichte und Diffusionskoeffizient in der Ultrazentrifuge, Bestimmung, *Ehrenberg*. **R. 157**, 85

Molekulargewichtsbestimmung bei bestimmten Polysacchariden, *Unrau* u. *Smith*. **R. 156**, 186

Molekulargewichtsverteilung von Polyvinylpyrrolidon, *Scholtan*. **R. 157**, 81

Molkereilaboratorium, ABC, *Mundinger*. **B. 156**, 160

Mono-Acylderivate von Chymotrypsin, *Aldrich*. **R. 156**, 168

α-*Monoglyceride* stereoisomerer 6- und 9-Octadecensäuren, Bestimmung der Assoziation, *Wachs* u. *Wendeburg*. **O. 156**, 35

Monomolekulare Filme durch Oberflächenkanäle, Überführung. II. Mechanismus, *Blank* u. *La Mer*. **R. 157**, 165

—, Spreitung von Cetylalkohol u. Palmitinsäure auf Wasseroberflächen, *Boyd* u. *Schubert*. **R. 156**, 165

Monomolekulare Schichten, VI. *Cameron, Giles* u. a. **R. 157**, 165

—, Adsorption an Platin und die Benetzbarkeit von —, *Shafrin* u. *Zisman*. **R. 157**, 68

— von Dicetylfumarat und Dicetylmaleat, *Shereshefsky* **R. 157**, 68

—, Einfluß auf die Adhäsion, *Patrick, Doede* u. a. **R. 156**, 164

— von Lecithin, Zustandsgleichung, *Hedge*. **R. 158**, 78

—, physikalische Eigenschaften, *Levine* u. *Zisman*. **R. 156**, 165

—, physikalische Eigenschaften an der Grenzfläche Festkörper-Luft adsorbierter —. II. Mechanische Festigkeit aliphatischer polarer Verbindungen, *Levine* u. *Zisman*. **R. 157**, 166

—, Spreitungsdruck u. Potential, *Fox*. **R. 156**, 165

Molekulargewichtsbestimmung in Polyäthylen-terephthalat, *Ward*. **R. 156**, 179

— bei linearen Hochpolymeren, *Bueche* u. *Harding*. **R. 156**, 184

— bei kleinen Polynukleotiden, Titrationsmethode, *Al-Khalidi, Abu-Haydar* u. a. **R. 156**, 185

Mucopolysaccharide, Trennung durch Papierelektrophorese, *Schultz-Haudt*. **R. 156**, 168

Mucoprotein aus Knorpel, Gestalt und Gewicht der Moleküle, **R. 158**, 75

Mullit, elektronenmikroskopische Untersuchungen, *Nemetschek*. **O. 156**, 46

Multimolekulare Schichten mit ^{45}Ca. *Sobotka, Demeny* u. a. **R. 158**, 77

Muscovit-Glimmer, Ionenaustausch-Eigenschaften, *Gaines*, jr. **R. 156**, 164

Myosin, enzymatische Hydrolyse, *Koshland*, jr. u. *Herr*. **R. 156**, 164

Natrium-Alizarin-3-Sulfonat als Kolloidelektrolyt. *Mukherji* u. *Dey*. **O. 158**, 147

Natriumaluminiumsilikat, Adsorption von Elastase, *Bagdy* u. *Banga*. **R. 157**, 173

Natriumchondroitinsulfat-Protein-Komplexe, *Mathews* u. *Lozaityte*. **R. 158**, 88

Natriumlaurylsulfatmizelle, *Hoyer*, **R. 157**, 71

Natriumoleat in Nujol, Phasenverhalten, *Deshpande* u. *Buch*. **R. 157**, 169

Natriumsilikatlösungen, elektrische Leitfähigkeit. III. *Ukihashi*. **R. 158**, 83

Naturkautschuk, Pfropfpolymere, *Bevilacqua*. **R. 157**, 184

—, protonenmagnetische Resonanz, *Gutowsky, Saika* u. a. **R. 157**, 183

Naturkautschukvulkanisate, Kettenspaltungswirksamkeit, *Veith*. **R. 157**, 87

Naturkautschuk-Vulkanisate, Messung der Oxydationsgeschwindigkeit, *Veith*. **R. 157**, 183

Natur- und *Synthese-Kautschuk*, mechanische Eigenschaften, *Bueche*. **R. 157**, 87

N,N'-Dimethyl-N,N'-dinitrosoterephthalamid, ein „Blasmittel", *Fuller*. **R. 156**, 186, 187

Neutralisationskurven kolloidaler Säuren. III. *Gupta*. **R. 157**, 167

Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten, Fließen, *Sisko*. **R. 156**, 182

Nickeloxyd-Polymerisationskatalysatoren, *Holm, Bailey* u. a. **R. 157**, 182

Nitril-Kautschuk im Isooktangemisch, Quellung, *Morris* u. *Wagner*. **R. 156**, 188

Nitrozellulose-Azeton, thermodynamische Eigenschaften, *Diener* u. *Münster*. **R. 157**, 80

Nuclear and Radiochemistry, *Friedlander* u. *Kennedy*. **B. 156**, 159

Nukleinsäure und die Biosynthese von Kollagen, *Springell*. **R. 156**, 173

Nukleinsäure, quantitative Bestimmung, *Kleinschmidt* u. *Manthey*. **R. 157**, 180

Nukleinsäuren von Zellen und Viren, histochemische Beobachtungen, *Armstrong* u. *Niven*. **R. 157**, 164

Nukleohistone verschiedener Wirbeltiere, biochemischer Versuch, *Vendrely, Knobloch* u. a. **R. 158**, 75

Nukleoproteine, V. Wechselwirkungen, *Crampton* u. *Chargaff*. **R. 156**, 168

6-6-*Nylon*, dynamisch-mechanische Eigenschaften, *Deeley, Woodward* u. a. **R. 156**, 176

Oberfläche, Funktion und Beschaffenheit, *Schmidt*. **R. 158**, 76

Oberflächen, Prüfen und Messen, *Wiemer* u. *Lehmann*. **R. 158**, 76

— von Mineralien, katalytische u. polymerisationssteuernde Eigenschaften, *Siegel*. **R. 157**, 69

Oberflächen- und *Grenzflächenenergien*. I. *Girifalco* u. *Good*. **R. 158**, 80

Oberflächen, spezifische, Absolutmessung durch Röntgenkleinwinkelstreuung, *Durif*. **R. 157**, 84

Oberflächenaktive Stoffe, elektrokinetisches Verhalten anorganischer Substanzen, *Strange* u. *Hazel*. **R. 157**, 68

Oberflächenaktive Substanzen, Schaumeigenschaften u. Struktur, *Kashiwagi*. **R. 157**, 71

Oberflächenbildung bei festen und flüssigen Stoffen, *Schreckenbach*. **R. 158**, 76

Oberflächenfilme, Bemerkung über die Zustandsgleichung ionisierter monomolekuarer —, *Ter Minassian-Saraga*. **W. K. 156**, 81

Oberflächenleitfähigkeit verschiedener Ionenformen, *Van Olphen*. **R. 157**, 68

Oberflächenprüfung, *Schmid*. **R. 157**, 165

Oberflächenspannung von viskosen Polymeren, *Tarkow*. **R. 158**, 77

— des Wassers in natürlichen stehenden und fließenden Gewässern, *Lassleben*. **R. 156**, 90

Oestrogene, papierchromatographische Trennung, *Struck*. **R. 157**, 181

Opaleszenz fester Lösungen, kritische —, *Münster* u. *Sagel*. **R. 156**, 86

Optische Aktivität orientierter Kupfer-Helices. I. Experimentelles. *Tinoco* u. *Freeman*. **R. 157**, 62

— von Polymeren mit Helixstruktur, Kritik der Theorie, *Moffitt, Fittss* u. a. **R. 157**, 63

Organic Colloids, *Jirgensons*. **B. 156**, 160

Organische Lösungsmittel, Bindung durch Kartoffelstärke, *Ulmann* u. *Schierbaum*. **W. K. 156**, 156

Organosilylderivate von Dicarbonsäuren, Oxycarbonsäuren und Zuckern, *Henglein, Abelsnes* u. a. **R. 156**, 87

Osmometrie, Diffusion der dispergierten Substanz, *Allen* u. *Place*. **R. 157**, 162

Osmotische Druckwerte, teilweises Austrocknen der Membranen, *Harness*. **R. 157**, 85

Osmotischer Druck, Messungen, *Gardon* u. *Mason*. **R. 158**, 92

Ovalbumin, Empfindlichkeit von wärmedenaturiertem —, *Cunningham, Nuenke* u. a. **R. 156**, 170

—, Pepsinspaltung, *Neuhaus* u. *Müller*. **R. 156**, 167

Ovomucoid, Abwesenheit von freien C-terminalen Gruppen in —, *Noble* u. *Jutisz*. **R. 156**, 171

Papierchromatogramme pflanzlicher Extrakte, Mineralsäuren, *Wolffgang*. **R. 156**, 88

Papierchromatographie, *Cramer*. **B. 157**, 161

— von Alkoholen als Xanthogenate, *Pohloudek-Fabini* u. *Beyrich*. **R. 156**, 186

—, konische, *Osawa*. **R. 156**, 184

Papierchromatographische Trennung, neue Methode, *Modreanu, Fisel* u. a. **R. 156**, 185

Papierelektrophorese in feuchter Kammer. I. *Pohlit* u. *Schittko*. **O. 156**, 71

—, Ribonukleinsäure, *Scholtissek*. **R. 156**, 173

Papierionophorese und Papierchromatographie, *Honegger*. **R. 157**, 85

Paraffinkettensalze, Leitfähigkeit wäßriger Lösungen, *Goddard* u. *Benson*. **R. 156**, 93

Paramaecium, Feinstruktur des Cytoplasmas, *Wohlfahrth-Bottermann*. **R. 158**, 74

Particulate Clouds Dusts Smokes and Mists, Greene u. *Lane.* **B. 156**, 84

P-Coacervation von Ei-Phosphatiden, *Bungenberg de Jong* u. *Davids.* **R. 156**, 166

Pektin und Dextran bei der Filtration von Zuckerfabriksäften, die Rolle des —, *Vukov.* **R. 158**, 95

Pektingele und Gelierfähigkeit des vorhandenen Pektins, *Wade.* **R. 156**, 174

Pektinsubstanzen-Wasser. II. Thermodynamik, *Bettelheim* u. *Volman.* **R. 157**, 79

Peptisation in Mineralölen, *Bondi* u. *Diamond.* **R. 157**, 70

Peridineen des Süßwassers, Osmoseverhalten, *Diskus.* **R. 158**, 74

Perlon-Gleichgewicht, Theorie, *Matthes.* **O. 158**, 62

Permeabilität und die Größenverteilung der Poren, *Marshall.* **R. 156**, 89

Pferdehämoglobinkomponente, Trennung, Molekulargewicht und Wechselwirkung, *Haug* u. *Smith.* **R. 156**, 169

Pferdekohlenmonoxydhämoglobin, Sedimentationsverhalten, *Gutter, Sober* u. a. **R. 156**, 172

Pflanzen-Hydrokolloide, natürliche, *Advances in Chemistry Series* no. 11. **B. 158**, 66

Pfropf- und *Block-Mischpolymerisate*, Wirkung der Bestrahlung bei der Herstellung, *Ballantine.* **R. 157**, 185

Pfropfpolymere aus Polyacrylamid und Naturkautschuk durch Bestrahlung mit UV-Licht hergestellte —, *Oster* u. *Shibata.* **R. 157**, 183

Phasenkontrast-Fluoreszenz-Mikroskopie, Haselmann u. *Wittekind.* **R. 156**, 183

Phenol-Formaldehyd-Harze, fraktionierende Koagulation, *Buzágh, Udvarhely* u. a. **O. 157**, 53

p-Phenylendiamin-Entwickler auf photographischen Emulsionen, Reaktion, *Rai.* **W. K. 158**, 158

p_H-*Mittelwert* von bei p_H7 durch enzymatische Hydrolyse freigesetzten α-Aminogruppen des β-Lactoglobulins, Bestimmung, *Yon.* **R. 156**, 171

Phosphate, Struktur und Eigenschaften kondensierter —. XII. *Parks* u. *Van Wazer.* **R. 157**, 63

Phosphatadsorption durch indische Tone, *Mitra* u. *Prakash.* **R. 157**, 166

Phosphorsäureester, Hydrolyse, Affinität als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration, *Bamann* u. *Riehl.* **R. 156**, 88

Photochemische Prozesse in Festkörpern. Kinetik von Reaktionen freier Radikale, *Ford.* **R. 157**, 170

Photochemischer Abbau fester Polymerer, Gleichung zur Berechnung der Anzahl der Kettenspaltungen, *Flynn.* **R. 157**, 176

Photoelektrisches Instrument zur Messung der molekularen Orientierung in Filmen aus Hochpolymeren, *Winogradoff* u. *Bisset.* **R. 156**, 184

Photographische Kunststoffsilberhaloidemulsionen, Herstellung. I. Kornwachstum und Schutzwirkung von Silberhaloidsolen durch hydrophile Hochpolymere, *Evva.* **R. 156**, 91

Photopolymerisation von Acrylamid, *Oster, G. K., G. Oster* u. a. **R. 157**, 79

Phthalsäure- und *Phosphorsäureester*, Eigenassoziation. *Hartmann.* **O. 156**, 136

Physik und Chemie der Grenzflächen, *Wolf.* **B. 158**, 68

Physikalische Eigenschaften von Polymeren, *Sippel.* **T. 158**, 162

Plasmaalbumin-Filme, Dicke u. Brechungsindex, *Bateman* u. *Adams.* **R. 156**, 165

Plastisch-elastisches Verhalten, Müller. **T. 157**, 59

Plexiglas, Strahleneffekte, *Gross.* **R. 157**, 181

Polarisationsmikroskopie mit Elektronenstrahlen, *Yamaguchi.* **R. 156**, 183

Polieren von Metallen, Beobachtungen beim elektrolytischen —, *Mühlberger.* **R. 157**, 188

Poliomyelitis-Viren, Veränderungen an der Nukleinsäure der Zellen, *Tenenbaum.* **R. 156**, 162

Poliomyelitisvirus, Inaktivierung durch Formaldehyd, *Lycke.* **R. 158**, 74

—, methodologischer Beitrag, *Albano.* **R. 156**, 162

Poliovirus, Immuno-Inaktivierung, *Gard.* **R. 156**, 162

Poliovirusmutanten, neue —, *Takemori, Nomura* u. a. **R. 157**, 68

Polyacrylamidoxime, Schouteden. **R. 156**, 87

Polyacrylate, Elektronenbestrahlung, *Shultz* u. *Bovey.* **R. 156**, 94

Polyacrylat-Elastomere, Reinhardt u. *Szurrat.* **R. 157**, 184

Polyacrylnitril auf Baumwollgarn, Ein- und Auflagerung, *Haydel, Jansen* u. a. **R. 157**, 187

—, Fraktionierung, *Kobayashi.* **R. 158**, 90

—, Molekulargewicht und Viskosität, *Onyon.* **R. 157**, 82

Polyacrylnitrile, Bildung gefärbter —, *La Combe.* **R. 156**, 177

Polyacryl- und *Polymethacrylsäureester*, Chlorierung, *Smets* u. *Fournaux.* **R. 156**, 86

Polyadenyl- und *Polyuridylsäure*, spektralphotometrische Lichtstreuungs- u. titrimetrische Untersuchungen, *Beers* u. *Steiner.* **R. 157**, 173

Poly-β-Alanin aus Acrylamid, Synthese. Eine neue Synthese von β-Alanin, *Breslow, Hulse* u. a. **R. 156**, 87

Polyamid, Chromatographie von Flavonen, *Hörhammer, Wagner* u. a. **R. 156**, 186

Polyamide und Polyester, Schmelzpunkte und Schmelzwärmen, *Flory, Bedon* u. a. **R. 158**, 90

Poly-ε-amino-capronyl-α-aminosäuren, Spaltung durch Trypsin, *Ebata.* **R. 158**, 92

Polyampholyte, Adsorption, *Miller* u. *Katchalsky.* **R. 158**, 79

— mit gleichmäßiger Struktur. Synthese, *Marvel* u. *Moyer*, jr. **R. 156**, 88

Polyäthyl-α-Chloracrylat, Verzweigung und Pfropfpolymerisation, *Smets, Convent* u. a. **R. 156**, 178

Polyäthylen für Adsorptionssäulen, poröses, *Bodin.* **R. 156**, 182

—, Dehngeschwindigkeit auf Orientierung und Kristallinität, *Kaiser.* **O. 158**, 63

—, Gitterenergie von kristallinem —, *Billmeyer.* **R. 156**, 175

—, Herstellung, Struktur und Eigenschaften, *Aggarwal* u. *Sweeting.* **R. 157**, 79

—, Molekularbewegung, *McCall* u. *Slichter.* **R. 156**, 176

—, Permeabilität, *Bent.* **R. 156**, 178

—, Permeation, *Sobolev, Meyer* u. a. **R. 156**, 187

—, Schmelzverhalten von bestrahltem —, *Dole* u. *Howard.* **R. 156**, 187

—, Untersuchung der kernmagnetischen Resonanz von —, *Rempel, Weaver* u. a. **R. 156**, 175

—, UR-Spektrum im Hochvakuum kondensierter Abbauprodukte, *Hellwege, Kaiser* u. a. **O. 156**, 29

—, Veränderung durch Röntgenbestrahlung, *Schumacher.* **R. 157**, 16

Polyäthylen, viskoses Verhalten, *Trementozzi*. **R. 157**, 83
—, Zerreißen von Hoch- und Niederdruck-—, *Käufer* u. *Martin*. **O. 157**, 124
Polyäthylene, Schmelzen vermischter —, *Orthmann* u. *Ueberreiter*. **R. 156**, 180
— als Temperaturfunktion, kernmagnetische Resonanzabsorption, Strahlenabbau u. Steifheit, *Fuschillo* u. *Sauer*. **R. 156**, 175
Polyäthylenproben mit verschiedener Anisotropie, Ausmessung der Absorptionsverteilung, *Kaiser*. **O. 158**, 108
Polyäthylensulfonat als neues anti-neoplastisches Agens. *Regelson* u. *Holland*. **R. 157**, 164
Polyäthylen-Terephthalat, amorphes, *Foster* u. *Heap*. **R. 156**, 175
Polyäthylen-terephthalat,Molekulargewichtsbestimmung, *Ward*. **R. 156**, 179
Poly-γ-benzyl-l-Glutamat, dynamische elektrische Doppelbrechung, *Tinocco*, jr. **R. 156**, 94
Poly-γ-Benzyl-l-glutamat im elektrischen Feld, Veränderung der optischen Aktivität, *Tinoco*, jr. **R. 156**, 94
Polybutadien-Kautschuk, Chlorierung, *Canterino*. **R. 156**, 188
Polycarbonat aus 4,4′-Dioxydiphenyl-2,2-propan, Kristallstruktur, *Prietzschk*. **O. 156**, 8
Poly-6-capronamid, Vergleich der phenolischen Lösungsmittel, *Rybnikár*. **O. 158**, 148
Polychlortrifluoräthylen, Untersuchung der Kristallinität, *Matsuo*. **R. 157**, 79
Polyelektrolyte, Gegenionenassoziation, *Woddside*. **R. 157**, 169
—, Untersuchungen, *Nagasawa* u. *Kagawa*. **R. 158**, 81
—, Wechselwirkung mit Nachbarn und symmetrische Eigenschaften, *Lifson*. **R. 158**, 71
Polyelektrolytlösungen, Charakterisierung, I. u. II. *Hartler*. **R. 157**, 72
— und Gele, Modell für Ionenbindung u. -austausch, *Harris* u. *Rice*. **R. 156**, 181
—, kolligative Eigenschaften von —. Aktivitätskoeffizient des Natriumions, *Nagesawa* u. *Kagawa*. **R. 156**, 85
Polyelektrolytmoleküle, Einfluß von Ionenaustausch auf Größe und Gestalt, *Cooper* u. *Wassermann*. **R. 156**, 161
— in Lösung, Potential kugelförmig, *Lifson*. **R. 156**, 85
Polyester-Harze, Copolymerenzusammenstellung, *Wycherley*. **R. 156**, 186
Polyesterharze, Hartwerden, *Gordon* u. *McMillan*. **R. 156**, 94
Polyester-Wachs, *Steedman*. **R. 156**, 96
Poly-1-Histidin, *Patchornik*, *Berger* u. a. **R. 156**, 181
Polykondensationen, Molekelverteilungen. I. Gelbildung, *Case*. **R. 157**, 162
Polymere im Festzustand. III. *Chapiro*. **R. 157**, 85
—, Geometrie bandförmiger —. V. Lichtstreuung durch polymere Knäuel u. Volumeneffekte, *Ptitsyn*. **R. 157**, 64
—, Glasbildung. I. Glasübergangsgebiete von Poly-n-Alkyl-methacrylaten, *Rogers* u. *Mandelkern*. **R. 157**, 181
—, neue hochschmelzende faserbildende —, *Conix*. **R. 156**, 87
—, durch Ionen ausgelöste „Pfropfung“, *Haas*, *Kamath*. **R. 156**, 177
Polymere, Lichtstreuung dünner Filme. IV. Streuung von orientierten Polymeren, *Norris* u. *Stein*. **R. 157**, 181
—, mechanischer Abbau und Vernetzung, *Larsen* u. *Drickamer*. **R. 158**, 94
— aus Naturkautschuk, *Bateman*. **R. 156**, 188
— aus Oxacyclobutanen. II. Labormäßige Prüfung des Polymerisates, *Sandiford*. **R. 158**, 93
—, Statistik der Verteilung der Partikelgrößen, *Gold*. **R. 157**, 177
—, Temperatureinflüsse bei der Bestrahlung von —, *Charlesby* u. *Davison*. **R. 156**, 176
—, Theorie des 2. Virialkoeffizienten, *Albrecht*. **R. 156**, 161
—, Untersuchung der Sorption von Feuchtigkeit. I., *Valentine*. **R. 158**, 92
—, viskoelastische Eigenschaften, *Takemura*. **R. 158**, 72
—, Viskoelastizität einiger verzweigter —, *Tokita*. **R. 158**, 92
Polymere Lösungen, anomales Viskositätsverhalten, *Kawai* u. *Saito*. **R. 156**, 160
Polymeren mit langen Ketten, Bande bei 720 cm^{-1} im Ultrarotspektrum von kristallinen —, *Chapman*. **R. 157**, 162
Polymerenmembrane abgestufter Porosität, Charakterisierung, *Gregor* u. *Kantner*. **R. 157**, 72
Polymerisation, *Roche* u. *Bolton*. **R. 157**, 182
— von Acrylonitril, Untersuchungen, *Bevington*. **R. 156**, 179
— von Äthylen, sauerstoffinitiierte, *Ehrlich*, *Cotman* jr. u. a. **R. 156**, 88
— von Isopren mit n-Butyllithium, *Hsieh* u. *Tobolsky*. **R. 157**, 163
—, isothermische, Änderung im elektrischen Widerstand bei manchen Hochpolymeren, *Aukward*, *Warfield* u. a. **R. 157**, 178
—, kationische, *Worsford* u. *Bywater*. **R. 157**, 83
— von Methylmethacrylat, Geschwindigkeitskonstanten, *Ferington* u. *Tobolsky*. **R. 157**, 83
— von N-Isopropylacrylamid, Einfluß des p_H auf die Lösungs-—. *Wooten*, *Blanton* u. a. **R. 157**, 84
— und Polymere des N-Vinylpyrrolidon, *Breitenbach*. **R. 157**, 84
—, Vulkanisation hochelastischer —, *Scheele* u. *Birghan*. **R. 157**, 87
Polymerisationen und andere Kettenreaktionen, *Bengough*. **R. 157**, 83
Polymerisationsreaktionen, dilatometrische Methode, *Bengough*. **R. 157**, 85
Polymerisat-Polymerisat-Lösungsmittel, kritische Konzentrationen, *Bigelow* u. *Cragg*. **R. 158**, 90
Polymerlösungen, Bestehen einer kritischen Konzentration, *Cragg* u. *Bigelow*. **R. 156**, 177
Polymethacrylat in Heptan, Lichtstreuung und Viskosität, *Jen-Yuan* u. *Liang-Ho*. **R. 156**, 177
Polymethacrylateinbettung und Dünnschnitt-Technik in der Lichtmikroskopie, *Stoeckenius*. **R. 156**, 183
Polymethacrylester, Abbau, *Henglein*, *Schneider* u. a. **R. 156**, 178
Polymethacrylsäure, Einfluß auf molekulare Refraktion, *Kryszewski*. **R. 156**, 180
Polymethylmethacrylat u. Polystyrol, *Wall* u. *Brown*. **R. 156**, 187

Polymethylmethacrylat, Übertragungskonstante u. Konstitution, *Henrici Olivé, Olivé* u. a. **R. 156**, 95

Polypeptide. XV. Infrarotspektroskopie, *Idelson* u. *Blout*. **R. 158**, 80

—, XVI. Polydispersität u. Konfiguration, *Mitchell, Woodward* u. a. **R. 157**, 80

—, XVII. Untersuchung der Kinetik, *Lundberg* u. *Doty*. **R. 157**, 79

Polypeptid- und *Proteinfilme*, optische Drehung und Infrarotspektren, *Elliott* u. *Hanby*. **R. 157**, 173

Polypeptidkette, nahe Infrarotspektren von Verbindungen mit 2 Peptidbindungen. VI. *Mizushima, Shimanouchi* u. a. **R. 158**, 90

Polyphosphate, Adenosintriphosphatsynthese aus — durch Enzyme von Escherichia Coli, *Kornberg*. **R. 157**, 66

—, Natrium- und Tetramethylammonium-—, *Wineman*. **R. 157**, 162

Polysaccharide, Fraktionierung, *Wilkie, Jones* u. a. **R. 156**, 168

—, synthetische. I. Polykondensation. II. Fraktionierung, *Mora* u. *Wood*. **R. 158**, 73

Polysiloxane, Schwefelvulkanisation, *Polmanteer* u. *Koch*. **R. 156**, 187

Polystyrol, Abbau, *Langton* u. *Vaughan*. **R. 156**, 175

—, chromatographische Adsorption, *Yeh*. **R. 157**, 178

— im Glaszustand, photoelastische Eigenschaften. I. Molekülorientierung, *Andrews* u. *Rudd*. **R. 156**, 176

— im Glaszustand, photoelastische Eigenschaften. II. Einfluß der Temperatur, *Rudd* u. *Gurnee*. **R. 156**, 176

—, Lösungen in Benzol und Methyl-Äthylketon. I. *Copic*. **R. 157**, 82

—, Lösungsgeschwindigkeit, *Ueberreiter* u. *Asmussen*. **R. 156**, 178

— und Polymethacrylat, Lichtstreuung und Viskosität, *Shultz, Roth* u. a. **R. 156**, 178

Polystyrole, Haftfestigkeit und Benetzungswärme carboxylsubstituierter —, *Jenckel*. **T. 157**, 61

Polystyrol-Naturkautschuk-Verschnitte, *Lundstedt* u. *Bevilacqua*. **R. 157**, 184

Polystyrolsulfonate, Wechselwirkung, *Isliker*. **R. 156**, 168

Polyurethanelastomere, chemorheologische Untersuchungen, *Colodny* u. *Tobolsky*. **R. 157**, 186

Polyvinylacetale, Reaktionen zwischen Phosphorsäure und —, *Barnes*. **R. 158**, 92

Polyvinylacetat, *Fuchs, Thurn* u. a. **O. 156**, 27

Polyvinylacetat-Toluol, Mischungswärmen, *Schuurman* u. *Hermans*. **R. 158**, 70

Polyvinylacetat, Viskosität verdünnter Lösungen, *Hobbs, Kothari* u. a. **R. 157**, 86

Polyvinylalkohol, Gelierungsgeschwindigkeit, *Matsumoto* u. *Ohyanagi*. **R. 158**, 91

—, Infrarot-Adsorptionsspektrum mittels Deuterierung u. Pleochroismus, *Tadokoro, Seki* u. a. **R. 156**, 94

Polyvinylbromid, Lichtstreuungsuntersuchung und Viskosimetrie, *Ciferri, Kryszewski* u. a. **R. 157**, 178

Polyvinylchlorid-Azetat-Plastisole, *Riese*. **R. 158**, 96

Polyvinylchlorid, Molekulargewichtsbestimmung, *Ciampa* u. *Schwindt*. **R. 157**, 85

— und Weichmacher, Wechselwirkung, *Hartmann*. **O. 156**, 132

Polyvinylchlorid-Lösungen, Lichtstreuungsmessungen, *Laker*. **R. 157**, 81

Polyvinylchloridlösungen, Viskosität, *Takeda* u. *Ende*. **R. 157**, 83

Poly-4-Vinyl-N-,n-Butyl-Pyridiniumbromid u. Rinderserumalbumin, Wechselwirkung, *Erickson*. **R. 156**, 170

Polyvinylpyridin-Silber-Wechselwirkungen, viskosimetrische Untersuchungen, *Basu* u. *Podder*. **R. 157**, 179

Polyvinylpyrrolidon, Molekulargewichtsverteilung, *Scholtan*. **R. 157**, 81

—, Wechselwirkung mit einigen Azofarbstoffen, *Frank, Barkin* u. a. **R. 156**, 181

Poröse Oberflächen, Herstellung von Kopien zur Verwendung im Elektronenmikroskop, *Hall*. **R. 156**, 184

Präzisionspolarographie, *Bresle*. **R. 157**, 181

Propylen, Kinetik der Kettenwachstums- und Abbruchsprozesse bei der stereospezifischen Polymerisation, *Natta, Paquon* u. a. **R. 157**, 177

Protein, lösliches, Extraktion, *Bowes, Elliot* u. a. **R. 156**, 192

Proteine, Agarelektrophorese, *Bon* u. *Nobel*. **R. 158**, 80

—, Amid- und C-Endgruppen. I. Charakterisierung der C-Endgruppe, *Chibnall* u. *Rees*. **R. 157**, 171

—, Amid- und C-Endgruppen. II. Ammoniak- und Amidstickstoff verschiedener nativer Proteinpräparate. III. Veresterung von Proteinen, *Chibnall, Mangan* u. a. **R. 157**, 172

—, Amid- und C-Endgruppen. IV. Trennung und quantitative Bestimmung der β-Amino-Alkohole, *Rees*. **R. 157**, 173

—, Amid- und C-Endgruppen. V. Bestimmung der Asparagin- und Glutaminreste, *Chibnall, Hasselbach* u. a. **R. 157**, 173

—, Änderung in der Topographie, *Klotz* u. *Heiney*. **R. 157**, 75

—, Anwendung der Antigen-Antikörper-Reaktionen. I. Rinderserumalbumin und Rinder-γ-Globulin. II. Carboxpeptidase. *Williams* u. *Stone*. **R. 156**, 171

—, Bestimmung der N-Endgruppen in — mit Methoxycarbonylchlorid, *Chibnall* u. *Spahr*. **R. 157**, 172

—, Denaturierungsgeschwindigkeit von — durch Schwermetallsalze, *Stauff* u. *Uhlein*. **R. 158**, 85

—, Elektrophorese, *Schilling*. **R. 157**, 76

—, Hohlräume in —, reversible Denaturierung des Chymotrypsinogens, *Stauff* u. *Rasper*. **W. K. 156**, 158

—, immunochemische Untersuchungen an acetylierten —, *Ram* u. *Maurer*. **R. 157**, 65

—, Kodifizierungsprobleme, *Schwartz*. **R. 158**, 88

— der Linsen von Rinderaugen, N-terminale Aminosäuren, *Bloemendahl* u. *ten Cate*. **R. 158**, 87

—, Löslichkeit in Gegenwart von Kohlendioxyd, *Mitz*. **R. 156**, 95

—, native u. denaturierte. IX. Plasma-Proteine, *Jirgensons*. **R. 156**, 169

— und Peptide, die S-Sulfonatgruppen enthalten, Herstellung, *Bailey*. **R. 156**, 86

— der Rinderhaut, lösliche. I. Extraktion mit wäßriger Natriumchloridlösung, *Cooper*. **R. 157**, 187

—, Schnellsedimentation durch Stärke, *Anderson*. **R. 157**, 174

— der Sojabohne, Untersuchungen, *Briggs* u. *Wolf*. **R. 157**, 77

—, Theorie der Titrationskurven. I. *Tanford* u. *Kirkwood*. **R. 158**, 71

Proteine, Theorie der Titrationskurven. II. *Tanford*. **R. 158**, 70
—, Triplet-Codes bei der Aufklärung der Übertragung von Nukleinsäure zu —, *Brenner*. **R. 157**, 74
—, Untersuchungen über formolbehandelte —, *Enselme* u. *Tigaud*. **R. 156**, 174
—, Wechselwirkung, zwischen Triphenylmethanfarbstoffen, *Blei*. **R. 157**, 173
Proteindenaturierung, Untersuchungen, *Simko*. **R. 158**, 84
Proteinhydrolysate, Anwendung der Hochspannungsspherographie, *Dose*. **R. 156**, 185
Proteinkristalle, Röntgenstrahlenbeugungsdiagramme, *King*. **R. 158**, 87
Proteinlösungen, Lichtstreuung, *Rands*. **R. 157**, 172
Proteinmoleküle, Schlußfolgerungen bezüglich der Oberflächeneigenschaften, *Klotz* u. *Ayers*. **R. 156**, 93
Proteinstruktur, Einfluß der Bindung von Ionen. II. u. III. *Phelps* u. *Cann*. **R. 157**, 73
—, Untersuchung, *Steinrauf*. **R. 158**, 86
Protoplasma von Amoeba proteus, Untersuchung über den Einfluß verschiedener extrazellulärer Faktoren, *Gersch*, *Franke* u. a. **R. 157**, 164
Protoplasmaströmung am Myxomyceten-Plasmodium, Geschwindigkeitsverteilung, *Kamiya* u. *Kuroda*. **R. 157**, 164
Protoplaste, Infektion, *Spizizen*. **R. 157**, 65
Purin- und Pyrimidinbasen auf Papierchromatogrammen, qualitativer Nachweis, *Pfennig*. **R. 156**, 95
Purine und Pyrimidine, Bestimmung auf Papierchromatogrammen, *Blazsek*. **R. 157**, 181

Quarzgläser, Veränderung γ-bestrahlter — durch Elektrolyse, *Lietz* u. *Münchberg*. **R. 156**, 96

Randwinkelgleichgewicht, *Pethica*, *B. A.* u. *T. J. P. Pethica*. **R. 158**, 79
Reaktionen 1. Ordnung an Metalloberflächen, Geschwindigkeit, *Robertson*. **R. 158**, 81
Reaktionsvermögen von festen Stoffen, Einfluß einer mechanischen Bearbeitung, *Naeser* u. *Scholz*, **O. 156**, 1
Redox-Polymerisation des Acroleins, *Schulz*, *Cherdron* u. a. **R. 157**, 81
Reflexion, diffuse — von Suspensionen gefärbter Partikel, *Dognon* u. *Suquet*. **R. 158**, 70
Relaxationsbremsung elektrokinetischer Bewegungen, experimentelle Untersuchungen, *v. Stackelberg*, *Heindze* u. a. **R. 157**, 68
Reyon-(Viskosekunstseide-)querschnitte, Direktfärbung, *Kato*. **R. 156**, 95
Rheologie von Klebstoffen, IV., V. *Narayanamurti* u. *Gupta*. **R. 158**, 47, 49
Rheology, *Eirich*. **B. 157**, 158
— of Adhesives. IV., V. *Narayanamurti* u. *Gupta*. **O. 158**. 47, 49
Rheologie disperser Systeme. **R. 156**, 91
Rheonome Systeme, Strukturmechanik. XIX. *Umstätter*. **O. 156**, 150
Ribonukleinsäure, Heterogenität, *Vincent*. **R. 156**, 89
—, Proteinverunreinigung, *Ramachandran* u. *Fraenkel-Conrat*. **R. 158**, 88
—, Synthese, *Michelson*. **R. 158**, 73
Ribonukleinsäurenzusammensetzung in verschiedenen Bakterienarten, *Spirin* u. *Belo Zersky*. **R. 158**, 74
Ribonukleoproteinfragmente, Aminosäurenverwendung, *Webster*. **R. 157**, 78
Rinderalbumin, Adsorptionswärmen von Wasserdampf, *Amberg*. **R. 156**, 93
Rinderserumalbumin, Größe und Gestalt, *Champahne*, *Luzzati* u. a. **R. 158**, 87
—, Sedimentationsverhalten, *Gutter*, *Peterson* u. a. **R. 157**, 76
—, Sedimentation und optische Drehung, *Kronman* u. *Foster*. **R. 157**, 77
Röntgendiagramme von orientierten Filmen, *Statton* u. *Godard*. **R. 156**, 161
Röntgen-Diffraktometer, Schnellbeobachtung von Phasenumwandlungen in Faserproteinen unter Verwendung eines —, *Skertchly*. **R. 156**, 173
Röntgenkleinwinkelstreuung, Absolutmessung spezifischer Oberflächen, *Durif*. **R. 157**, 84
—, Untersuchung von Katalyse mittels —, *Malmon*. **R. 156**, 170
Röntgenstrahleninterferenzkreise in polykristallinen Präparaten, *Lindgren*. **R. 158**, 71
Röntgenstrukturanalyse, Tabellen, *Sagel*. **B. 156**, 160
Röntgenuntersuchungen, *Kilian*. **T. 157**, 61
Rotationsdispersion von Proteinen und DNS, *Murakami*. **R. 157**, 176
Ruß, *Inouye*. **R. 156**, 91
— an Baumwolle, Adsorption und Desorption. II. Untersuchungsmethode u. experimentelle Ergebnisse, *Strauss*. **O. 158**, 30

Säulenchromatographie, *Bell*. **R. 156**, 182
—, Glasstreifensammler, *Dewar* u. *Gunew*. **R. 156**, 181
Säure-Gelatine, Struktur, *Veis*, *Anesey* u. a. **R. 156**, 192
Schäume, Stabilität, *Jones*. **R. 156**, 92
Schauminhibierung. VIII. *Ross* u. *Bramfitt*. **R. 157**, 71
Schaumbildung und ihre experimentelle Verifizierung, *Nakagaki*. **R. 157**, 70
Schaumstabilität von Haushalts-Geschirrspülmitteln, qualitative Bestimmung, *Leenerts* u. *Myers*. **R. 156**, 192
„Schlangenkäfig"-Polyelektrolyte, Herstellung und Verwendung, *Hatch*, *Dillon* u. a. **R. 157**, 182
Schutzanstriche, *Scofield*. **R. 158**, 96
Schwingungsmessungen an metallischen Systemen, *Coenen*. **T. 157**, 60
Sedimentation von Kugeln, Suspension endlicher Konzentrationen, *Noda*. **R. 156**, 91
Sedimentationsgleichgewicht von Makromolekülen in Dichtegradienten, *Meselson*, *Stahl* u. a. **R. 157**, 63
Sedimentationsgeschwindigkeit auf Molekeln mit Zwischengrößen, Erweiterung der Theorie, *McCosham*. **R. 157**, 162
Sehnenkollagenlösungen, elektrophoretische Untersuchungen, *Tomlin* u. *Turner*. **R. 157**, 172
Seife-Lösungsmittel-Systeme, Lichtstreuung. I. Natriumstearat in Glycerin und in Äthylenglykol, *Naik* u. *Deshpaned*. **R. 157**, 169
Seife-Lösungsmittelsysteme, Lichtstreuung. II. *Buch*. **R. 158**, 83
Seifen-Kresol-Wasser, Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme —, *Angelescu* u. *Davidescu*. **O. 158**, 135

Seifenpartikel, Veränderung bei Ultrabeschallung, *Mahl.* **O. 156**, 113

Selen, Einfluß von Gammastrahlung, *Auerbach.* **W. K. 157**, 156

Serum, zweidimensionale Elektrochromatographie und Triasfärbung, *Pučar, Keler* u. a. **R. 156**, 162

Serumalbumin, Aggregation, *Bro, Singer* u. a. **R. 157**, 171

—, Einwirkung von Azo-Farbstoff-Anionen, *Markus* u. *Karush.* **R. 157**, 170

— des menschlichen Serums, *Schmidt.* **R. 157**, 73

Serumeiweiß, zweidimensionale Elektrochromatographie, *Pučar* u. *Petek.* **R. 156**, 164

Serum-β-Lipoglobulin mit Polyanionen, Wechselwirkung, *Bernfeld, Donahue* u. a. **R. 156**, 168

Serumprotein, Einfluß von Ultraviolettbestrahlung auf die elektrophoretischen Eigenschaften, *Larin.* **R. 157**, 164

SH-Gruppen mit Silbernitrat, ampèrometrische Titration, *Sluyterman.* **R. 156**, 95

SH- und *S—S-Gruppen* von Proteinen, Reaktivität. I. *Kolthoff, Anastasi* u. a. **R. 156**, 172

Shwartzmann-Phänomen, Lipoproteinmuster, *Kováts, Reök* u. a. **R. 158**, 75

Silanolgruppen in Organopolysiloxanen, Bestimmung von —, Verhalten bei thermischer Kondensation. *Damm* u. *Noll.* **O. 158**, 97

Silberbromid, Zeta-Potential bei Anwesenheit verschiedener photographisch interessanter Substanzen, *Lu Valle* u. *Jackson.* **R. 157**, 167

Silicasole, Ladungsdichte, *Bolt.* **R. 157**, 70

Siliconkautschuk als selektives Trennungsmittel, *Kammermeyer.* **R. 157**, 185

Silikate mit röhrenförmig gebauten Primärkristallen, Adsorptionsvermögen und spezifische Oberfläche, *Noll, Kirchner* u. a. **O. 157**, 1

Silika-Gel, kristalliner Zustand, *Takamura.* **O. 157**, 11

Silikone, Eigenschaften u. technische Anwendung, *Reed.* **B. 156**, 159

Silikonkautschuk, Verstärkung durch Füllstoffe, *Bueche.* **R. 157**, 86

—, Vulkanisationssysteme, *Nitzsche* u. *Wich.* **R. 157**, 87

Siliziumoxyd, Partikelgröße auf die Löslichkeit von amorphem —, *Alexander.* **R. 158**, 82

Sinterkörper aus Tonerde und Chrom, Gefügeuntersuchungen, *Schatt.* **R. 157**, 88

— aus Tonerde und Chrom, elektronenmikroskopische Bruchgefügeuntersuchungen, *Schatt* u. *Schulze.* **R. 157**, 88

Sinterwerkstoffe, Untersuchungen, *Eisenkolb* u. *Richter.* **R. 156**, 191

Spannungen, Deformationen und Gleichgewichtswassergehalt, *Hearle* **R. 158**, 70

Spektralanalyse, chemische, *Seith-Ruthard.* **B. 156**, 160

Sphärolite, Struktur, *Scott.* **R. 156**, 190

Spirogyren und Zygnemen, Aluminiumsalz-Wirkung, *Höfler.* **R. 158**, 75

Stärke, Ameisensäureester, *Wolff, Olds* u. a. **R. 156**, 93

—, VIII. Fraktionierung von Kartoffelstärke, *Cowie* u. *Greenwood.* **R. 157**, 171

—, Struktur von Verdickungsmittel, *Lipatova.* **R. 158**, 84

—, Trennung von Amylose, *Montgomery* u. *Senti.* **R. 158**, 89

Stärke, Wirkung ionisierender Strahlung, *Ehrenberg.* **R. 156**, 169

Stärkegelelektrophorese, *Poulik.* **R. 157**, 179

Stärke-Gel-Elektrophorese, Anwendung zur Untersuchung der Vitamin B_{12}-Bindung durch Serumproteine, *Latner* u. *Zaki.* **R. 157**, 67

Stärkegele, Herstellung nach Elektrophorese transparenten —, *Fine* u. *Waszczenko.* **R. 157**, 180

Statistische Thermodynamik des Systems Benzol-Diphenyl, *von Gierke.* **T. 157**, 60

Staubgehaltsmessung in Industriegasen. III. *Guthmann.* **R. 158**, 93

Staubpartikel, chromatographische Analyse, *Turner.* **R. 157**, 180

Stearinsäure, Adsorption aus einer Lösung an Eisen, *Bordeaux* u. *Hackermann.* **R. 158**, 80

Stearyltrimethylammoniumbromid, Einfluß des Salzgehaltes, *Ter Minassian-Saraga.* **R. 158**, 78

Sterische Effekte in der Organischen Chemie, *Newman.* **B. 156**, 82

Steroid-Protein-Komplexe. I. *Erlanger, Borek* u. a. **R. 156**, 170

Stickstoffadsorption an graphitisierten Aktivkohlen-Oberflächen, *Graham.* **R. 158**, 77

Strömungsdoppelbrechung u. Spannung, *Philippoff, Gaskins* u. a. **R. 156**, 161

Styrol und Acenaphthylen, Kinetik der Mischpolymerisation, *Ueberreiter* u. *Krull.* **R. 156**, 179

—, Emulsionspolymerisation, *Meeman, Kolthoff* u. a. **R. 156**, 179

— und Methanol aus Latex und synthetischem Kautschuk, gleichzeitige Entfernung, *van Ness, Dwyer* u. a. **R. 157**, 185

—, sensibilisierte Photopolymerisation. II. u. III. *Ueberreiter, Rabel* u. a. **R. 157**, 80, 81

Sulfato-Chromi-Komplexe durch Kollagen, Ein- und Mehrpunktbindung, *Gustavson.* **R. 156**, 173

Surface Active-Agents and Detergents, *Schwartz, Perry* u. a. **R. 157**, 161

Suspensionen pigmentierter Partikel, spektrophotometrische Untersuchung. *Keilin* u. *Hartree.* **R. 158**, 71

Synthetische Reinigungsmittel, *Kortland* u. *Kooijman.* **R. 156**, 166

Tabakmosaikvirus, *Waritz.* **R. 156**, 167

—, Chromatographie, *Cochran, Chidester* u. a. **R. 157**, 74

—, Einfluß von Thiosemicarbazonen, *Hirai, Shimomura* u. a. **R. 158**, 87

— unter dem Elektronenmikroskop, Struktur, *Fernandez-Moran* u. *Schramm.* **R. 157**, 176

—, elektrophoretische Untersuchungen an Mutanten, *Kramer.* **R. 156**, 89

—, Mutanten, *Aach.* **R. 158**, 85

—, Purin- und Pyrimidinbasen in der Nukleinsäure, *Hart.* **R. 157**, 76

—, UV-Bestrahlung, *Siegel.* **R. 157**, 176

Tabakmosaikvirus-Stämme, elektrophoretische Untersuchung der A-Proteine, *Kramer* u. *Wittmann.* **R. 157**, 174

Tannenläuse der Gattung Dreyfusia, Chromatographische Artbestimmug, *Merker.* **R. 158**, 74

Teflon, Struktur, *Kilian* u. *Butenuth.* **T. 157**, 61

Teilchengrößenbestimmung durch Siebanalyse. Windsichten, Sedimentieren und der *Blaine*-Test, kritische Betrachtungen, *Batel.* **R. 157**, 180

Temperatur-Viskositätsgleichung von *Slotte*, theoretische Interpretation, *Belehradek.* **R. 157**, 63

Terylen im Kleinwinkeldiagramm, Kristallisation, *Arnold.* **O. 157**, 111

Textilfasern, Anschmutzbarkeits-Eigenschaften. III. Einfluß der Garndrehung auf das Schmutzrückhaltevermögen, *Weatherburn* u. *Bayley.* **R. 156**, 96

Thermodynamik und innerer Aufbau hochmolekularer Lösungen, *Schulz.* **T. 157**, 60

Thermodynamik und Kinetik der Quellung, *Rehage.* **T. 157**, 60

Thermodynamische Eigenschaften verschiedener PST.-Lösungen, *Karsch* u. *Meys.* **T. 157**, 60

Thermo- und *Photopolymerisation* von Styrol mit Fluorenonperoxyd, *Überreiter.* **T. 157**, 61

Thermozelle mit Polyelektrolyt-Ionenaustauscher, *Grubb* **R. 158**, 94

Thiole, Disulfide und Thiosulfate, einige neue Reaktionen und einige Möglichkeiten in der Peptid- und Proteinchemie, *Swan.* **R. 156**, 87

Tonmineralien, Anionenaustauschvermögen, *Weiss, Mehler* u. a. **R. 157**, 188

Thorium-Gele mit Pyridin-Basen, *Prakash* u. *Chaturvedi* **R. 158**, 84

Thoriumoxyd-Sole, Stabilität u. elektrokinetisches Potential. Teil II., *Chattoraj.* **O. 158**, 45

Thoriumoxyd-Sol, Stabilität und elektrokinetisches Potential. I. Teil, *Ghosh* u. *Chattoraj.* **O. 158**, 144

Tonerde, Beziehungen zwischen Dehydratisierung und katalytischen Eigenschaften, *Mills, Weller* u. a. **R. 158**, 81

Tonminerale, Plastizität u. Thixotropie von fraktionierten, *v. Platen* u. *Winkler.* **O. 158**, 3

Tonsuspensionen, elektrophoretische Fällung der dispersen Phase, *Fridrikhsberg* u. *Yuan-Tsai.* **R. 158**, 95

*Traube*sche Regel, Theoretische Ableitung, *Aranow* u. *Witten.* **R. 158**, 72

Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe, *Röck.* **B. 157**, 159

Tröpfchen, elektrische freie Energie und Deformation, *O'Konski* u. *Harris.* **R. 158**, 83

Trübungstitrationsphotometer, automatisches, *Giesekus.* **O. 158**, 35

Trypsinfilme, monomolekulare, II. Wirkung von Röntgen- und UV-Strahlen. III. Mechanismus der Inaktivierung, *Augenstine* u. *Ray.* **R. 158**, 88

Trypsinogen, autokatalytische Aktivierung, *Pechére* u. *Neurath.* **R. 158**, 86

Ultrarotspektren von Hochpolymeren. VI. Polystyrol, *Liang* u. *Krimm.* **R. 157**, 177

Ultraschall, Bergmann. **B. 157**, 61

Ultraschallwellen, Einfluß auf die Wasserstoffionen-Konzentration und die Stabilität kolloider Lösungen, *Prakash* u. *Ghosh.* **O. 158**, 33

Ultraschwingungspotentiale in kolloiden Lösungen, in Elektrolytlösungen und in reinen Flüssigkeiten, *Rutgers* u. *Rigole.* **R. 158**, 72

Urzeugung des Lebens auf der Erde, kolloidchemischer Beitrag, *Mach.* **O. 158**, 65

Verfahrenstechnik, Fortschritte, *Miessner* u. *Grigull.* **B. 156**, 159

Vergilbungsvirus der Rüben, Korrelation zwischen Partikellänge und Infektiosität, *Mundry.* **R. 157**, 163

Vernetzung bei der Polymerisation von Vinylestern aromatischer Carbonsäuren, *Hopff* u. *Lüssi.* **R. 158**, 72

Verteilungsfunktionen, eine neue Näherung für die Bestimmung, *Almin* u. *Steenberg.* **R. 156**, 85

Vinylchlorid, Photopolymerisation, *Valentine.* **R. 156**, 178

Vinylpolymerisation, XXII. Bestimmung der Länge und der Anzahl der auf Naturkautschuk gepfropften Polystyrolzweige, *Mori, Minoura* u. a. **R. 157**, 184

Vinylpyrrolidon, Polymerisation und Polymere des N—, *Breitenbach.* **R. 157**, 84

Viren, neurotrope, Versuche, *Drees* u. *Boesche.* **R. 156**, 163

Virialkoeffizient in Polyelektrolytlösungen mit Salzgehalt, *Inagaki, Hotta* u. a. **R. 156**, 179

Virus-Eiweißspindeln der Kakteen, *Amelunxen.* **R. 157**, 163

Virus-Invasion, I., II. u. III. *Kozloff, Lute* u. a. **R. 156**, 163

Viskosekunstseide, laterale Ordnung und Mantelstruktur, *Tsuda* u. *Mukoyama.* **R. 157**, 187

Visko-Elastizität, phänomenologische Theorie. III. *Kästner.* **R. 156**, 142

—, phänomenologische Theorie. IV. Lineare Theorie der Relaxation isotroper Medien, *Kästner.* **O. 157**, 133

Viskoses Fließen, Hopkins. **R. 156**, 184

—, Umklapp-Prozeß, *Lindgreen.* **R. 158**, 70

Viskosimeter für Schnellbestimmungen verdünnter Lösungen, *Schulken* u. *Sparks.* **R. 156**, 185

Viskosität, Einfluß der Ladung der Partikel, *Donnet* u. *Reitzer.* **R. 158**, 72

— von Natrium-desoxy-ribonukleinsäure, *Gilbert, Gerschman* u. a. **R. 157**, 84

Viskositäten von Lösungen kurzkettiger Moleküle, *Rempp.* **R. 157**, 161

Viskositätsverhalten polymerer Lösungen, Struktureinflüsse, *Jolie.* **R. 158**, 91

Volumenänderungen und Eindringdauer in der histologischen Technik. VI. *Wüstenfeld.* **R. 156**, 183

Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 17. Mitt. Die Rolle der Oxyde bei der Vulkanisation, *Scheele, Grasemann* u. a. **R. 157**, 184

— hochelastischer Polymerisate. 18. Mitt. Über die Vulkanisation des Naturkautschuks, *Lorenz* u. *Echte.* **R. 157**, 185

— hochelastischer Polymerisate. 19. Mitt. Die Rolle der Oxyde bei der Vulkanisation, *Scheele, Grasemann* u. a. **R. 158**, 94

Wachsindustrie, Taschenbuch, *Lüdecke.* **B. 158**, 69

Waeser, Dr. *Bruno*, zum 70. Geburtstag, *Reitstötter.* **P. B. 156**, 82

Waschprozeß, energetische Wechselwirkung zwischen Textilfasern und Pigmentschutz, *Lange.* **O. 156**, 108

Waschmittel, synthetische, schaumstabilisierende Zusätze, *Schick* u. *Fowkes.* **R. 156**, 165

Wasserdampfdiffusion durch Vinylchlorid-Vinylacetatcopolymere, *Kumins, Rolle* u. a. **R. 157**, 182

Wechselstromelektroosmose, Frequenzabhängigkeit, *László*. **O. 156**, 76

Weichmacher, hochmolekulare, Flüchtigkeits- und Migrationsbestimmung, *Merz*. **R. 157**, 86

Wolfram, Oxydschichtbildung, *Boosz*. **R. 158**, 96

Wolframsäure, elektrische Leitfähigkeit kolloider —, *Rai*. **O. 157**, 153

Wolle, Eigenschaften mit Diisocyanaten veredelter —, *Moore* u. *O'Connell*. **R. 156**, 189

—, Einwirkung von N-Äthylmaleinimid, *Burley* u. *Horden*. **R. 156**, 183

— in Lithiumsalzlösungen, Superkontraktion, *Griffith* u. *Alexander*. **R. 156**, 189

—, mit ultraviolettem Licht bestrahlte oder jodierte —, *Haly*, *Feughelman* u. a. **R. 156**, 190

Wollfasern, Wasserstoffbrücken-Mechanismus bei der Thermofixierung, *Farnworth*. **R. 156**, 189

Young-Gleichung, Gebrauch des Ausdruckes, *Adam*. **R. 156**, 161

Z. s. auch *C*.

Zellarten im Holz, quantitative Bestimmung, *Liese* u. *Meyer*. **R. 156**, 186

Zellplasma von Escherichia Coli, *Fraser*, *Mahler* u. a. **R. 157**, 65

Zellulose, Einfluß von Sauerstoff auf den hydrolytischen Abbau, *Husemann* u. *Spingler*. **R. 156**, 93

Zellulose-Äther-Ester, Achsenverhältnis, *Basu* u. *Choudhury*. **R. 157**, 82

Zellulose, Gamma-Strahlung, *Glegg* u. *Kertesz*. **R. 157**, 77

—, Phasenübergang bei der Mercerisation, *Tsuda*. **R. 157**, 74

—, Viskositätszahl und Kettenlänge, *Alexander*, *Goldschmid* u. a. **R. 158**, 87

Zellulose-Derivate, Grenzviskositäten, *Flory*, *Spurr* u. a. **R. 157**, 176

Zellulosefasern, Abbau, *Bell* u. *Gibson*. **R. 156**, 189

Zellulose-Methanol, System, *Lauer* u. *Ayer*. **R. 156**, 167

Zellulosenitrat, Verknäuelungsgrad, *Kratky* u. *Breiner*. **R. 158**, 87

Zellulosetriazetat, Molekel- und Kristallstruktur, *Dulmage*. **R. 157**, 77

Zement, Theoretisches über hydrophoben —, *Chigerowitsch*. **R. 157**, 88

Zementhydratation, Wärmeentwicklung, *Lukyanova*, *Segalova* u. a. **R. 158**, 95

Zirkonium-Gallerten mit einer Pyridin-Base, Darstellung, *Prakash* u. *Chaturvedi*. **O. 158**, 130

Zink, Bindung durch S-Carboxymethylkeratin, *Gillespie* u. *Springell*. **R. 157**, 74

Zinkchlorid als Glasbildner, *Schulz*. **R. 156**, 96

Zonenelektrophorese in senkrechten Säulen. II. Zonenelektrophorese von Serum-Proteinen, *Gedin* u. *Porath*. **R. 157**, 170

Zytoplasma im latenten Lebenszustand, sublichtmikroskopische Struktur, *Strugger*. **R. 156**, 162

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

Dritter Internationaler Rheologie-Kongreß

Präsident:
Prof. Dr. F. H. Müller-Marburg

Schatzmeister:
Dir. Prof. Dr. H. Sachsse-Frankfurt/Main-Höchst

Kongreß-Sekretär:
Dr. W. Meskat-Dormagen bei Köln, Bahnhofstraße 9

Termin:
23. bis 30. September 1958

Ort:
Bad Oeynhausen, Kurhaus

Anmeldungen
an das Kongreß-Sekretariat (s. o.) erbeten

Teilnehmergebühren:
Einzelteilnehmer DM 40,—, Damen DM 10,—, Studenten und Teilnehmer, die sich noch in der wissenschaftlichen Ausbildung befinden, DM 20,—. Gegen einen zusätzlichen Betrag von DM 18,— erhalten die Teilnehmer RHEOLOGICA ACTA, Band 1, Heft 2—4 (1958), das sämtliche bis zum 15. 6. 1958 vorliegende Kongreßvorträge bereits gedruckt enthält, automatisch bei Eintreffen.

Überweisungen
auf das Konto Dresdner Bank AG., Filiale Höchst (Main); Frankfurt (M.)-Höchst – Rheologie-Kongreß 1958 – Nr. 556 504 – erbeten.

Vortrags-Sektionen:

Theoretische Grundlagen der Rheologie
Meßtechnik
Meßergebnisse
Verfahrenstechnische Anwendung
Biorheologie
Nomenklaturfragen

Die Begrüßungsansprachen, Diskussionen, sowie sämtliche nicht rechtzeitig eingegangene Vorträge werden in einem weiteren Heft der RHEOLOGICA ACTA publiziert, das auf der Tagung zur Subskription aufgelegt sein wird.

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Band 1: W. Jost, **Diffusion.**
Methoden der Messung und Auswirkung.
X, 177 Seiten mit 57 Abb. 1957.
Kart. DM 25,–

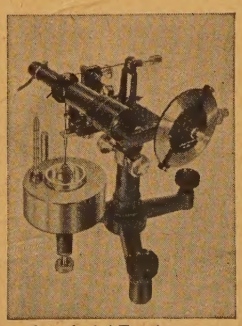
Band 2: H. Röck:
Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe.
VIII, 149 Seiten mit 114 Abb. 1957.
Kart. DM 24,–

Band 3:
E. F. Greene und J. P. Toennies:
Chemische Reaktionen in Stoßwellen
Übersetzt von H. G. Wagner
ca. XII, 160 Seiten mit 83 Abb. 1958.
Kart. ca. DM 27,–

Band 4: B. Honigmann:
Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen
XII, 161 Seiten mit 80 Abb. 1958.
Kart. DM 26,–

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt



Interfacial-Tensiometer
nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39a
Gertigstraße 31

FILED IN STACKS

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken. Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany